Amherst College Library
JUN 25 1943

In reproducing this document we wish to remind the user that the use of copyrighted material for purposes in excess of fair use is prohibited. Questions of alleged infringement of property, individual or scientific nature is not published.

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**
vereinigt mit dem
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
begründet von **Johannes Stark**

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von durchschnittlich vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.20, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 3/4 — Ausgegeben im Februar 1943 — Nr. 1111/12. Printed in Germany — 44. Jahrgang

MISSING NOTICES
WILL FOLLOW

INHALT:

Abhandlungen:

G. Bauer, Ein Halbleiter-Hochohmbolometer. Mit Tafel IV. S. 53–62.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$ für Dezember 1942. S. 63.

M. Kersten, Zur Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität. S. 63–77.

F. Möglich und R. Rompe, Zur Hedvallschen Störstellenwanderung. S. 77–83.

E. Kappler, Ein Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens. S. 83–86.

Besprechungen:

P. Kotowski und H. Wisbar, Drahtloser Überseeverkehr. S. 86.

W. Becker, Sterne und Sternsysteme. S. 87.

E. Bollé, Einführung in die innere Ballistik. S. 87.

F. Klinger, Einführung in die n-dimensionale algebraische Geometrie. S. 88.

Nachrichten: S. 88.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3/4 — 15. Februar 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 5/6 am 15. Februar 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

G. Bauer, Ein Halbleiter-Hochohmbolometer. Mit Tafel IV. S. 53.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$ für Dezember 1942. S. 63.

M. Kersten, Zur Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität. S. 63.

F. Möglich und R. Rompe, Zur Hedvallschen Störstellenwanderung. S. 77.

E. Kappler, Ein Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens. S. 83.

Besprechungen. S. 86.

Nachrichten. S. 88.

ABHANDLUNGEN

Ein Halbleiter-Hochohmbolometer

Von Georg Bauer

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Mit Tafel IV

I. Einleitung

In einer vorhergehenden Arbeit wurde die Empfindlichkeit eines Hochohmbolometers berechnet und insbesondere die Empfindlichkeitsgrenze in Abhängigkeit von den verschiedenen Störquellen erörtert[1]).

Die Ergebnisse der Rechnung werden nunmehr auf den besonderen Fall eines Halbleiterbolometers angewendet und mit Messungen an einem solchen Halbleiterbolometer verglichen.

Im folgenden wird auf die frühere Arbeit Bezug genommen und es werden auch dieselben

α	Widerstands-Temperaturkoeffizient (WTK)	$grad^{-1}$
b	Konstante der Dimension	grad
C	Wärmekapazität	Watt · sec · $grad^{-1}$
C_1	Wärmekapazität je Flächeneinheit	Watt · sec · $grad^{-1}$ · cm^{-2}
d	Dicke des Empfängers	cm
e	Basis der natürlichen Logarithmen	
e_1, e_2	Emissionsvermögen	
E	Strahlungsdichte	Watt · cm^{-2}
F	Empfängerfläche	cm^2
g	Mittlerer relativer Fehler	
G	Wärmeabstrahlung des Empfängers	Watt
i, I	Stromstärke	Ampere
k	Boltzmann-Konstante	Watt · sec · $grad^{-1}$
l	Länge des Empfängers	cm
L	Wärmeableitung des Empfängers	Watt
P	Brückenwiderstand	Ohm
Q	Brückenwiderstand	Ohm
r	Verstärkereingangswiderstand	Ohm
R	Empfängerwiderstand	Ohm
R_0	Konstante der Dimension	Ohm
σ	Stefansche Konstante	Watt · cm^{-2} · $grad^{-4}$
s	Spezifische Leitfähigkeit	Ohm^{-1} · cm^{-1}
S	Strahlungsempfindlichkeit	Volt · cm^2 · $Watt^{-1}$
τ	Meßzeit	sec
T	Empfängertemperatur	grad
T_0	Umgebungstemperatur	grad
U	Bolometerspannung	Volt
U_R	Empfängerspannung	Volt
W	Brückenwiderstand	Ohm

1) G. Bauer, Physik. Zeitschr. **43**, 301, 1942.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Abkürzungen verwendet. Die Numerierung der Gleichungen schließt an die frühere Nummernfolge an, der Index 1 verweist jeweils auf die frühere Arbeit. Zusammen mit den neu eingeführten Größen werden die auf der vorhergehenden Seite zusammengestellten Abkürzungen gebraucht.

II. Strahlungsempfindlichkeit und kleinste meßbare Strahlungsdichte beim Halbleiter-Bolometer

Um die früher abgeleiteten Formeln auf ein Halbleiterbolometer anwenden zu können, ist lediglich das bekannte Exponentialgesetz[2]) für die Widerstandstemperaturabhängigkeit der Halbleiter einzuführen; es ist:

$$R = R_0 e^{\frac{b}{T}}. \qquad \text{(XX)}$$

R ist der elektrische Widerstand, R_0 eine Konstante von der Dimension eines Widerstandes, b eine Konstante von der Dimension einer Temperatur, T die absolute Temperatur, e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Durch Differentiation erhält man in bekannter Weise den Widerstandstemperaturkoeffizienten (WTK) α:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{b}{T^2}. \qquad \text{(XXI)}$$

Der WTK ist negativ, er wird, ebenso wie der Widerstand, mit zunehmender Temperatur kleiner.

Danach ergibt sich durch Einsetzen in die wichtigsten der früher abgeleiteten Beziehungen:

a) Strahlungsempfindlichkeit

Schaltung a (Empfänger und gleichartiger Vergleichswiderstand liegen parallel).

Gleichung $(\text{VII})_1$ ergibt:

$$S = -\frac{Ub}{16\,\sigma(e_1+e_2)T^5}. \qquad \text{(VIIc)}$$

Gleichung $(\text{VIIb})_1$ ergibt:

$$S = -\frac{b}{8}\left(\frac{R_0 e^{\frac{b}{T}} F}{\sigma(e_1+e_2)} \cdot \frac{T^4 - T_0^4}{T^{10}}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(VIId)}$$

Schaltung b (Empfänger und gleichartiger Vergleichswiderstand liegen in Reihe).

Gleichung $(\text{XV})_1$ ergibt:

$$S = -\frac{Ub}{16\,\sigma(e_1+e_2)T^5 + \frac{U^2 b}{R_0 e^{\frac{b}{T}} F}}. \qquad \text{(XVc)}$$

Gleichung $(\text{XVb})_1$ ergibt:

$$S = -\frac{b}{2}\frac{\left(\frac{R_0 e^{\frac{b}{T}} F}{\sigma(e_1+e_2)}(T^4 - T_0^4)\right)^{\frac{1}{2}}}{4T^5 + bT^4 - bT_0^4}. \qquad \text{(XVd)}$$

Das negative Vorzeichen von S besagt lediglich, daß die Spannung am Empfänger bei Bestrahlung kleiner wird.

Durch das Absinken des Widerstandes mit zunehmender Temperatur sowie durch den gleichzeitig kleiner werdenden WTK wird die Strahlungsempfindlichkeit nicht so stark ansteigen (vgl. Abb. 2 der vorigen Arbeit) und bereits bei kleineren Temperaturen ein Maximum erreichen.

b) Kleinste meßbare Strahlungsdichte

Empfindlichkeitsbegrenzung durch Temperaturschwankung des Empfängers:

Gleichung $(\text{XVIIIa})_1$ ergibt:

$$E_{\min} = F_1(T)\frac{1}{gF^{1/2}}, \qquad \text{(XVIIIa)}$$

dabei ist

$$F_1(T) = 4\,T^4\sigma(e_1+e_2)\left(\frac{k}{C_1}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Empfindlichkeitsbegrenzung durch Stromschwankungen im Kreis Verstärkereingang-Bolometer:

Gleichung $(\text{XVIIIb})_1$ ergibt:

$$E_{\min} = F_2(T)\frac{T^2}{bgF^{1/2}}, \qquad \text{(XVIIIb')}$$

dabei ist

$$F_2(T) = 8\left(200\,k\sigma(e_1+e_2)\frac{T^7}{T^4 - T_0^4}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Empfindlichkeitsbegrenzung durch Störungen in der Verstärkereingangsröhre:

Gleichung $(\text{XVIIIc})_1$ ergibt:

$$E_{\min} = F_3(T)\frac{T^2}{bg\left(R_0 e^{\frac{b}{T}} F\right)^{\frac{1}{2}}}, \qquad \text{(XVIIIc')}$$

dabei ist

$$F_3(T) = 8 \cdot 10^{-8}\left(\sigma(e_1+e_2)\frac{T^6}{T^4 - T_0^4}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Die Empfindlichkeitsgrenze durch Temperaturschwankungen des Empfängers bleibt also die gleiche, während die durch Stromschwankungen im Kreis Verstärkereingang-Bolometer bedingte kleinste meßbare Strahlungsdichte nun zusätzlich mit T^2, die durch Störungen im Verstärkereingang bedingte noch stärker, und zwar mit $T^2\left(R_0 e^{\frac{b}{T}}\right)^{\frac{1}{2}}$ ansteigt.

---

2) Vgl. B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XIII, S. 223, 1934.

III. Bemessung der Bolometerfolien

Aus der Theorie ergeben sich einige für die Form des Empfängers bzw. des gleichartigen Vergleichswiderstandes wesentliche Forderungen.

Zunächst ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß der Empfängerwiderstand bzw. die Konstante R_0 zwar neben der Empfängertemperatur bestimmend für die Größe der Strahlungsempfindlichkeit ist (Gleichung VIId bzw. XVd). Diese ist proportional $R^{1/2}$. Maßgeblich für die Empfindlichkeitsgrenze ist jedoch lediglich die Empfängertemperatur, wenigstens solange die Störungen im Verstärkereingang noch keine Rolle spielen (Gleichung XVIIIa, XVIIIb', XVIIIc').

Praktisch kann es nun vielleicht bequemer sein, hohe Strahlungsempfindlichkeit, also hohe Eingangsspannung am Verstärker zu haben. Dazu braucht man aber hohe Bolometerwiderstände und große Brückenspannungen.

Bei sehr hohen Widerständen benötigt man sehr gute Isolation und ist daher von äußeren Einflüssen (z. B. Luftfeuchtigkeit, Verschmutzung) stark abhängig; außerdem ist die Störanfälligkeit eines Verstärkers bei hohen Eingangswiderständen im allgemeinen größer als bei kleinen. Somit ist es zweckmäßig, den Empfängerwiderstand nicht allzu hoch zu wählen.

Große Brückenspannungen sind bei Verwendung von Gleichspannung leicht erreichbar. Es ist jedoch zweifellos für die Handhabung des Gerätes bequemer, mit einer geringen Spannung, etwa von der Größenordnung 100 Volt, zu arbeiten als mit einigen 1000 Volt. Bei Verwendung von Wechselstrom ist es an sich schwieriger, sehr hohe Spannungen mit genügender Konstanz zu erzeugen. Man wird also tunlichst auch keine zu großen Brückenspannungen verwenden.

Da bei den Halbleitern fast durchweg die elektrischen Leitfähigkeiten recht gering sind und überdies hoher WTK meist mit kleiner Leitfähigkeit verknüpft ist, wird man also darauf sehen müssen, durch geeignete Formgebung den Widerstand in gewissen Grenzen zu halten.

Die Wärmeableitung L des Empfängers war nun als vernachlässigbar klein neben der Wärmeabstrahlung G vorausgesetzt. Da erstere proportional dem Querschnitt (Dicke mal Breite), letztere proportional der Fläche (Länge mal Breite) ist, so folgt daraus:

$$\frac{G}{L} = \frac{l}{d}, \qquad \text{(XXII)}$$

wobei l die Länge und d die Dicke des Empfängers ist. Der Quotient ist also unabhängig von der Streifenbreite.

Andererseits ist die für eine gewisse Empfängertemperatur T benötigte Brückenspannung aus Gleichung $(IV)_1$ bzw. $(IX)_1$ berechenbar. Führen wir noch die spezifische elektrische Leitfähigkeit s des Empfängermaterials ein, so wird

$$U = 2\left(\frac{l^2}{d\,s}\,\sigma(e_1+e_2)\,(T^4 - T_0^4)\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(IVa)}$$

Die Brückenspannung U hängt also lediglich von dem Verhältnis $l/d^{1/2}$ ab.

Bei einem gegebenen Verhältnis von Empfängerlänge zu Empfängerdicke und damit von Wärmeabstrahlung zu Wärmeableitung führt also ein kurzer und dünner Empfänger zu einer kleineren Spannung als ein langer und dementsprechend dickerer Empfänger, obwohl bei gleicher Breite der elektrische Widerstand für beide gleich groß ist.

Natürlich muß die Länge noch derart sein, daß der Empfänger in seinem Hauptteil sich auf einheitlicher Temperatur befindet bzw. das Temperaturgefälle sich lediglich auf die Enden erstreckt.

IV. Das Strahlungsgleichgewicht des Empfängers

Von den bei der Anwendung der Formeln benötigten Materialkonstanten kann man die Größen R_0, b, die Empfängerfläche F sowie den Empfängerwiderstand R und die Brückenspannung U leicht bestimmen. Dagegen ist die unmittelbare Messung der Empfängertemperatur T und des Emissionsvermögens e_1+e_2 kaum möglich.

Die Empfängertemperatur kann mittelbar bestimmt werden, wenn man den Empfänger selbst als „Widerstandsthermometer" benutzt.

Dann ist aber die Bestimmung des Emissionsvermögens e_1+e_2 aus Gleichung $(IV)_1$ bzw. $(IX)_1$, welche das Strahlungsgleichgewicht des unbestrahlten Empfängers darstellen, möglich. Außerdem kann man überprüfen, ob die Wärmeableitung tatsächlich vernachlässigt werden darf.

Da man praktisch doch den Empfängerwiderstand mißt, ist es am zweckmäßigsten, die Empfängertemperatur nach Gleichung (XX) (siehe S. 54) zu eliminieren und der Einfachheit halber noch auf die Empfängerspannung $U_R = U/2$ zu beziehen; man erhält dann:

$$U_R = \left(R\sigma F(e_1+e_2)\left(\left(\frac{b\log e}{\log R - \log R_0}\right)^4 - T_0^4\right)\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(IVb)}$$

Aus Wertepaaren U_R, R kann man $e_1 + e_2$ berechnen. Führt dies zu einem Wert kleiner oder höchstens gleich 2, so sind die Verluste durch Wärmeleitung tatsächlich vernachlässigbar klein. Werden dagegen Werte größer als 2 erhalten, so kann man daraus auf das Vorhandensein von wesentlichen Wärmeleitungsverlusten schließen.

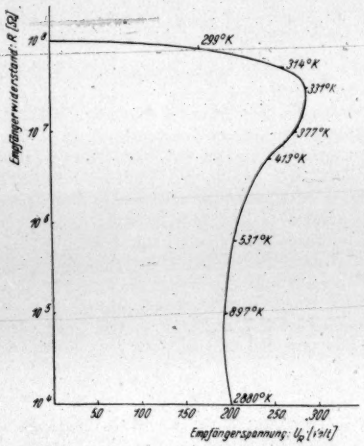

Abb. 1a. Abhängigkeit des Empfängerwiderstandes R von der Empfängerspannung U_R bei einem Halbleiter-Hochohmbolometer; berechnet. Empfänger im Hochvakuum, $T_0 = 293°$ K, $R_{293°} = 10^8$ Ohm, $b = 3000°$, $F = 0{,}1$ cm², $e_1 + e_2 = 1$.

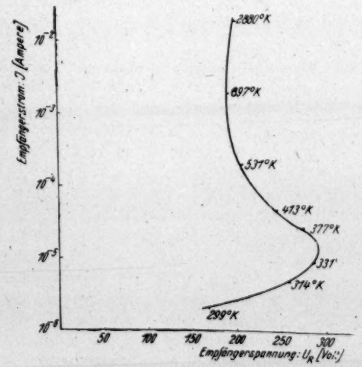

Abb. 1b. Abhängigkeit des Empfängerstromes J von der Empfängerspannung U_R bei einem Halbleiter-Hochohmbolometer; berechnet. Empfänger im Hochvakuum, $T_0 = 293°$ K, $R_{293°} = 10^8$ Ohm, $b = 3000°$, $F = 0{,}1$ cm², $e_1 + e_2 = 1$.

Die strenge Berücksichtigung der Wärmeleitung würde in Gleichung $(IV)_1$ bzw. $(IX)_1$ zu einem in $T - T_0$ linearen Zusatzglied führen. Solange die Empfängertemperaturen jedoch nicht allzu hoch sind, kann man die Wärmeleitung auch einfach durch ein entsprechend höheres „Emissionsvermögen" in Rechnung stellen, ohne dabei sehr große Fehler zu begehen.

Darüber hinaus ist Gleichung (IVb) noch in anderer Weise interessant. Trägt man nämlich die Funktion $R = \varphi(U_R)$ auf, so wird mit fallendem Widerstand die zugehörige Spannung größer, durchläuft ein Maximum, fällt bis zu einem Minimum ab und wächst dann schließlich wieder über alle Grenzen.

Abb. 1a zeigt diesen Zusammenhang für einen Widerstand bei Zimmertemperatur (293° K) von 10^8 Ohm ($b = 3000$ grad, $F = 0{,}1$ cm², $e_1 + e_2 = 1$).

Am anschaulichsten wird der Sachverhalt bei Darstellung des Stromspannungsverlaufes, der in Abb. 1b aufgetragen worden ist.

Mit zunehmendem Strom steigt die Spannung zunächst an, erreicht ein Maximum, fällt bis zu einem Minimum ab, um danach wieder anzusteigen. In einem gewissen Gebiet haben wir also eine „fallende Charakteristik"

In beiden Fällen sind außerdem noch die zugehörigen absoluten Temperaturen aufgetragen.

Wie weit dieser Verlauf tatsächlich auftritt, hängt vor allem von dem Gültigkeitsbereich des Exponentialgesetzes ab [Gleichung (XX)].

V. Herstellung und Aufbau der Bolometer

Als Halbleiter wurde Kupferoxydul gewählt. Die nach einem besonderen Verfahren hergestellten Folien bestanden nur in einem ziemlich scharf begrenzten mittleren Abschnitt aus Kupferoxydul, die beiden Enden waren metallisches Kupfer. Dadurch wird einmal eine einwandfreie Stromzuführung erreicht, da man die metallischen Enden leicht klemmen oder verlöten kann; auch das Auftreten von Übergangswiderständen ist so völlig ausgeschlossen. Zum anderen wird der sehr empfindliche Oxydulteil der Folie von den metallischen Enden getragen, wodurch sich eine gewisse Abfederung und damit eine beachtliche Unempfindlichkeit gegen mechanische Erschütterungen ergibt.

Die Kupferfolie war 0,001 cm dick, im Oxydulteil kann man entsprechend der veränderten Dichte (Kupfer 8,9; Kupferoxydul 6,0) mit etwa 0,0017 cm Dicke rechnen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Folien betrug bei Zimmertemperatur etwa $3 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1}cm^{-1} [3]). Bei einer Streifenlänge von 0,6 bis 0,8 cm und

3) Vgl. W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930

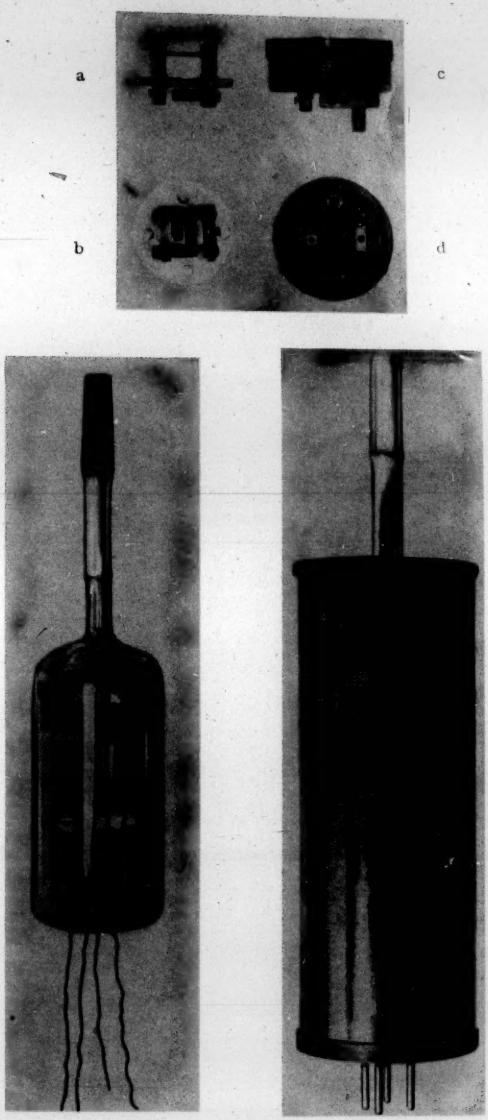

Abb. 2. Bolometeraufbau. a) Bolometersystem in Seitenansicht; b) von unten gesehen; c) Bolometersystem mit Metallgehäuse in Seitenansicht; d) von unten gesehen; e) Bolometersystem mit Metallgehäuse im Glasmantel; f) fertiges Bolometer. (Etwa $^2/_3$ natürlicher Größe.)

einer Breite von 0,1 cm wurden bei Zimmertemperatur folglich Widerstände von etwa 150 Megohm erhalten.

Zwei solche Folien wurden zu einem Bolometersystem vereinigt. Dieses bestand aus einer Quarzplatte, auf die vier Metallklötze aufgeschraubt waren, welche gleichzeitig als Halterungen für die Folien und als Stromzuführungen dienten. Empfänger und Vergleichswiderstand waren parallel zueinander in 0,8 cm Abstand angeordnet. Dieses Bolometersystem wurde mit einem Metallgehäuse umgeben, das einen Schlitz für die Bestrahlung des Empfängers trug, wobei der Vergleichswiderstand durch eine doppelte Metallwand vor Bestrahlung geschützt war. Das Ganze wurde mit einem zylindrischen Glasmantel versehen, in den die Stromzuführungen eingeschmolzen waren. Ein Rohransatz mit Schliff war für die Evakuierung vorgesehen.

Schließlich wurde das Bolometer noch zur besseren Wärmeisolation in ein Pertinaxrohr von 0,6 cm Wandstärke eingebaut. An einem Rohrende wurde der Rohrstutzen zur Evakuierung durchgeführt, am anderen Ende war ein Bernsteinsockel angebracht, der die nach Art eines Röhrensockels ausgeführten Anschlüsse trug. Abb. 2 zeigt den Aufbau des Bolometers.

Da die zwei Folien an einem Ende zusammengeschaltet waren, wurden für diese nur drei Leitungen benötigt. Eine vierte Leitung war mit dem Metallgehäuse verbunden und diente als Erdung.

Eine Schwärzung der Folien ist versucht worden. Doch ist es kaum möglich, dies ohne eine isolierende Zwischenschicht auszuführen, da durch die Schwärzungsschicht ein störender Nebenschluß entsteht. So unterblieb die Schwärzung vorerst. Durch Messung von Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit kann man gegebenenfalls die so entstehenden Verluste berücksichtigen.

VI. Meßverfahren

a) Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Folien

Die genaue Messung der Widerstandstemperaturabhängigkeit der Folien ist schwierig, da man wegen der leichten Verletzlichkeit der Folien zur Temperaturveränderung keine Flüssigkeitsbäder verwenden kann. Am besten erwies sich, die Temperaturänderung bei dieser Messung durch einen regelbar geheizten Luftstrom hervorzurufen, der das mit einem Schutzglas bedeckte Bolometersystem umspülte. Die Temperatur wurde dabei entweder im Inneren des Metallgehäuses oder dicht neben der Folie mit einem Thermoelement gemessen, während die Widerstandsmessung durch einfache Stromspannungsmessung erfolgte. Die Spannungen wurden so klein gewählt, daß noch keine merkliche Erwärmung der Folien auftreten konnte.

Die Logarithmen der so erhaltenen Widerstandswerte wurden in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Aus dem Neigungswinkel der sich ergebenden Geraden gegen die $1/T$-Achse wurde die Konstante b bestimmt. Es ergaben sich Werte, die um 3000° lagen.

In dem gemessenen Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis zu etwa + 100° C konnten keine Knicke in diesen Geraden festgestellt werden, so daß also mit einer einheitlichen Konstanten b gerechnet werden kann.

b) Verstärker

Da zunächst lediglich das Verhalten der Bolometer untersucht und mit der Rechnung verglichen werden sollte, wurde die am Bolometer auftretende Spannung mit einem verhältnismäßig einfachen zweistufigen Röhrenvoltmeter gemessen.

Die erste Stufe bestand aus einer Elektrometerröhre T 113, die eine Anpassung an hohe Eingangswiderstände gestattete, die zweite Stufe

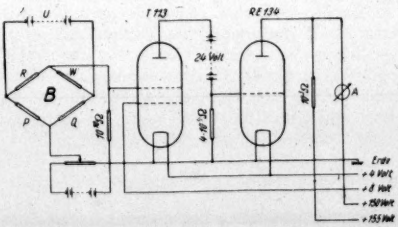

Abb. 3. Schaltbild des Röhrenvoltmeters. B Bolometer, R, W, P, Q Bolometerwiderstände, U Bolometerspannung, A Ausgangsinstrument.

aus einer üblichen Verstärkerausgangsröhre (RE 134). Einzelheiten entnehme man dem Schaltbild[4]) der Abb. 3.

Zur Vermeidung äußerer Störungen waren der Verstärker, das Bolometer mit den zusätzlichen Brückenwiderständen und sämtliche Batterien in einem gemeinsamen Metallgehäuse (Eisen + Kupfer) untergebracht. Für Bolometerspannungen größer als 300 Volt mußten allerdings noch Zusatzbatterien außerhalb des abschirmenden Gehäuses aufgestellt werden. Die

4) Die Verstärkerschaltung, bei der die Kathoden beider Röhren das gleiche Potential haben, verdanke ich einer Anregung von Herrn Dr. W. Leo.

für die Bolometerbrückenspannung benötigten Batterien – es wurde lediglich mit Gleichspannung gearbeitet – waren gegen Erde statisch isoliert.

Die mit dem Verstärker erreichbare Spannungsverstärkung ist verhältnismäßig gering. Bezogen auf den Ausgangsstrom wurde ein Wert von etwa 1,5 mA je Volt Eingangsspannung erhalten; das entspricht etwa der Steilheit der Ausgangsröhre.

Bei einem Eingangswiderstand von 10^8 bis 10^{10} Ohm betrug die Nullpunktsschwankung des Ausgangsinstrumentes während einer Messung $1 \ldots 2 \cdot 10^{-6}$ Ampere, entsprechend einer Schwankung der Eingangsspannung um rund 10^{-3} Volt. Die Störanfälligkeit liegt also weit über der theoretischen Grenze. Für den einfachen Aufbau, ohne jede Kompensation der Anoden- und Heizspannungsschwankungen, war sie jedoch befriedigend[5]).

Um die günstigste Grenzempfindlichkeit zu erhalten, muß der Verstärkereingangswiderstand r gleich dem Empfängerwiderstand R sein. Da diese Empfindlichkeit hier aber noch nicht erreicht wird, ist es vorteilhafter, den Verstärkereingangswiderstand r etwa gleich 100 R zu machen, da dann praktisch die ganze in der Brückendiagonale des Bolometers entstehende Spannung am Verstärkereingang liegt.

Die Bolometerbrücke wurde nach Möglichkeit durch Wahl der Vergleichswiderstände abgeglichen. War dieser Ausgleich nicht restlos möglich, so wurde die bei unbestrahltem Bolometer auftretende Spannung mittels eines an der geerdeten Seite des Verstärkereingangs liegenden Potentiometers kompensiert.

c) Evakuierung

Um einwandfreie Verhältnisse zu schaffen, wurden alle Messungen mit evakuiertem Bolometer bei laufender Pumpe ausgeführt. Da eine Öldiffusionspumpe verwendet wurde, deren Dampfdruck kleiner als 10^{-6} mm Hg (Apiezon Öl B) ist, war es an sich nicht unbedingt erforderlich, mit flüssiger Luft auszufrieren; vorsichtshalber wurde dies jedoch versucht. Nachdem sich kein Unterschied in der Güte des Vakuums zeigte, wurde die Mehrzahl der Versuche ohne Verwendung flüssiger Luft durchgeführt.

Die Vakuummessung erfolgte mittels eines Hochfrequenzprüfgerätes; diese Messung ist verhältnismäßig roh. Bei völligem Aussetzen von Gasentladung und Glasfluoreszenz darf man Drucke kleiner als 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg annehmen[6]). Die Wärmeleitung am Empfänger bzw. am gleichartigen Vergleichswiderstand durch die umgebende Luft kann jedenfalls in diesem Druckbereich neben der Abstrahlung vernachlässigt werden.

VII. Die Stromspannungscharakteristik der im Hochvakuum befindlichen Kupferoxydulfolien.

Der im Abschnitt IV von der Rechnung geforderte Verlauf konnte völlig bestätigt werden. Mit zunehmendem Strom steigt zunächst auch

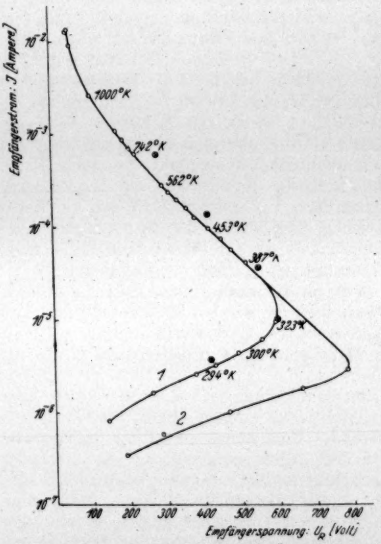

Abb. 4. Abhängigkeit des Empfängerstromes J von der Empfängerspannung U_R bei einem Kupferoxydul-Hochohmbolometer; gemessen. Empfänger im Hochvakuum, $T_0 = 291°$ K, $R_{291} = 1{,}5 \cdot 10^8$ Ohm, $b = 3000°$, $F = 0{,}06$ cm², $e_1 + e_2 = 5$. Einige berechnete Punkte sind mit ⊗ bezeichnet. Kurve 1: ursprünglicher Verlauf, Kurve 2: Verlauf nach einer größeren Leitfähigkeitsänderung durch Sauerstoffabgabe.

die Spannung, bei weiterem Stromanstieg fällt sie wieder ab, um dann schließlich erneut anzusteigen. Abb. 4 zeigt eine solche gemessene Stromspannungscharakteristik. Außerdem sind die aus der bekannten Widerstandstemperaturabhängigkeit sich ergebenden absoluten Temperaturen aufgetragen. Da die Widerstandstemperaturabhängigkeit nur bis zu + 100° C ge-

5) Vgl. Fr. Müller und W. Dürichen, Physik. Zeitschr. **39**, 657, 1938; Fr. Kerkhoff, Zeitschr. f. Phys. **119**, 43, 1942.

6) W. Kleen, ATM., V 1341 – 1.

messen wurde, konnten höher liegende Werte lediglich extrapoliert werden. Wahrscheinlich sind sie größer, da bei höheren Temperaturen mit kleineren Konstanten b zu rechnen ist[7]).

Dabei ist noch folgendes zu beachten. Bei einer bestimmten Stromstärke (bzw. Temperatur) beginnt das Kupferoxydul Sauerstoff abzugeben, wodurch sich gleichzeitig die Leitfähigkeit erniedrigt. Um solche Änderungen sofort festzustellen, wurde daher nach jedem Meßpunkt bei höherer Stromstärke ein Punkt bei der Ausgangsstromstärke gemessen. Bei einer Stromstärke von 10^{-4} Ampere, also einer Temperatur von rund 450° K, setzte diese Leitfähigkeitsänderung ein.

Es zeigt sich nun, daß durch diese Leitfähigkeitsänderung zwar der Kurvenverlauf bei kleineren Stromstärken (Temperaturen) wesentlich anders wird: vor allem wird der „Spannungsberg" immer größer. Bei hohen Stromstärken (Temperaturen) dagegen tritt noch keine merkliche Abweichung von dem ursprünglichen Kurvenverlauf ein.

Dies besagt, daß lediglich bei tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit sinkt, während sie bei hohen Temperaturen annähernd erhalten bleibt. Es muß sich also im wesentlichen die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, also die Konstante b, geändert, und zwar vergrößert haben. Das stimmt auch mit der Erfahrungsregel überein, daß im allgemeinen kleine Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur mit hohen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verknüpft sind[8]).

Das Wiederabbiegen der Kurve zu höheren Spannungen konnte nicht gemessen werden, da die Folien bei diesen Stromstärken entsprechend einer Temperatur von wahrscheinlich über 1000° K (Schmelzpunkt des Kupferoxyduls 1503° K) durchbrannten. Wird das Bolometer also in Schaltung b verwendet, so darf die durch den „Spannungsberg" der Stromspannungscharakteristik gegebene Spannung nicht überschritten werden. In Schaltung a wird durch den konstanten Vorwiderstand der Strom begrenzt; man kann daher auch im Gebiet der fallenden Charakteristik arbeiten.

Bestimmt man nun aus der gemessenen Kurve nach Gleichung (IVb) den zugehörigen Betrag von $e_1 + e_2$, so ergibt sich im Mittel der Wert 5. Eine befriedigende Übereinstimmung ist nur bei mittleren Stromstärken bzw. Temperaturen zu erzielen. Der Grund hierfür ist, daß bei kleinen Stromstärken unkontrollierte Schwankungen der Umgebungstemperatur sich außerordentlich stark auswirken, während bei hohen Stromstärken mit einer kleineren Konstanten b gerechnet werden muß.

Aus der Größe des für $e_1 + e_2$ gefundenen Wertes ergibt sich also, daß die Wärmeableitung durch die Folie noch recht erheblich ist.

VIII. Messung der Strahlungsempfindlichkeit

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei den Bolometern beträchtliche Wärmeleitungsverluste zu berücksichtigen sind, mußte von vornherein an der Bolometerbrücke mit Spannungen von 1000 Volt und darüber gerechnet werden. Das ist praktisch aus den bereits angeführten Gründen unbequem (Isolation, Unterbringung der Batterien) und erhöht wegen der mangelnden Abschirmung die Störanfälligkeit.

Bestrahlt wurde mit einer geeichten Kohlenfadenlampe[9]), die in 1 m Abstand die verhältnismäßig große Strahlungsdichte von $3{,}05 \cdot 10^{-4}$ Watt cm^{-2} lieferte. Die Absorption des Bolometerglasgehäuses ist dabei bereits berücksichtigt.

Es wurde nun die Strahlungsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der am Bolometer liegenden Spannung bestimmt und mittels der bekannten Widerstandstemperatur- bzw. Widerstandsspannungsabhängigkeit die zugehörige Empfängertemperatur ermittelt.

Die Messung wurde für beide Schaltungen ausgeführt, um festzustellen, ob der theoretisch geforderte Unterschied im Verlauf der Strahlungsempfindlichkeit auch tatsächlich vorhanden ist.

Bei Schaltung a liegt nun der Empfänger in Reihe mit einem konstanten Vergleichswiderstand. Da der Empfängerwiderstand bei jeder Spannung ein anderer ist, müßte der Vergleichswiderstand bei jeder Spannungsänderung gleichfalls geändert werden. Denn günstigste Empfindlichkeit ist nur bei Gleichheit beider Widerstände vorhanden, und allein auf diesen Fall bezieht sich die Rechnung.

Der Einfachheit halber wurde nun der Abgleich für eine mittlere Spannung bzw. einen mittleren Widerstand durchgeführt und die entstehenden Abweichungen hinsichtlich der Temperaturempfindlichkeit der Bolometerbrücke berücksichtigt. Diese Abweichungen sind nicht groß und betragen maximal etwa 5 Proz. Da in dieser Schaltung die Änderung der Stromwärme bei Bestrahlung vernachlässigt werden kann [vgl. Gleichung $(Va)_1$], wirkt sich die Unsymmetrie

7) Vgl. E. Engelhardt, Ann. d. Phys. **17**, 501, 1933.

8) B. Gudden, l. c.

9) Für die Überlassung der Normallampe danke ich Herrn Dr. H. Theissing.

der Brücke auf das Strahlungsgleichgewicht des Empfängers nicht aus.

Bei Schaltung *b* liegt der Empfänger in Reihe mit einem gleichartigen Vergleichswiderstand. Da beide vom gleichen Strom durchflossen werden, nehmen sie stets gleiche Temperatur und damit gleichen Widerstand an, vorausgesetzt, daß die Ausgangswerte des Widerstandes und die Konstante *b* [vgl. Gleichung (XX)] gleich waren.

Die Einstellzeit der Bolometer war (infolge der doch verhältnismäßig großen Foliendicke) ziemlich lang und betrug im Mittel etwa 10 sec, während die Schwingungszeit des Verstärkerausgangsinstrumentes nur 2 sec war, der Vollausschlag also in einer $^1/_2$ sec erreicht wurde.

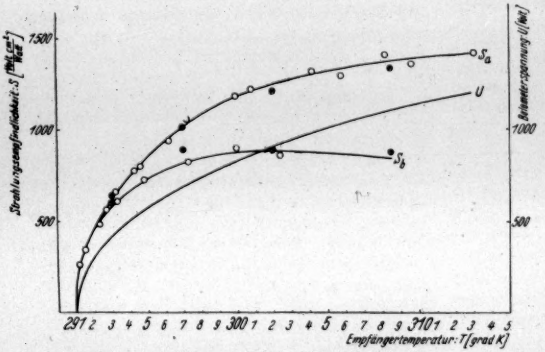

Abb. 5. Strahlungsempfindlichkeit S und Spannung U eines Kupferoxydul-Hochohmbolometers in Abhängigkeit von der Empfängertemperatur T; gemessen. Empfänger im Hochvakuum, $T_0 = 291°$ K, $R_{291°} = 1{,}5 \cdot 10^8$ Ohm, $b = 3000°$, $F = 0{,}06$ cm², $e_1 + e_2 = 5$. S_a: Schaltung a, S_b: Schaltung b. Einige berechnete Punkte sind mit ⊗ bezeichnet.

Abb. 5 zeigt die nur beide Schaltungen gemessene Strahlungsempfindlichkeit in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur an einem der Bolometer; außerdem ist noch die zugehörige Bolometerbrückenspannung aufgetragen. Empfängerwiderstand und gleichartiger Vergleichswiderstand waren ziemlich genau gleich und betrugen bei Zimmertemperatur etwa 150 Megohm. Die Konstante *b* des Widerstandstemperaturgesetzes [Gleichung (XX)] war 3000°. Außer den gemessenen Kurven sind noch einige berechnete Werte eingetragen, wobei das Absorptionsvermögen des Empfängers willkürlich gewählt wurde. Für einen Wert von 52 Proz. ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Werten.

Die Streuung der Meßpunkte ist nur bei höheren Empfängertemperaturen, also großen Bolometerspannungen, beträchtlich. Sie dürfte im wesentlichen durch die hier erheblich größere Störanfälligkeit infolge der mangelnden Abschirmung der für die Bolometerspannung benötigten Batterien bedingt sein.

Bei Schaltung *a* ist das Maximum bei der größten verfügbaren Spannung von etwa 1200 Volt, einer Temperatur von 313° K entsprechend, noch nicht ganz erreicht. Die Strahlungsempfindlichkeit beträgt dabei etwa 1400 Volt · cm² Watt^{-1}. Bei Schaltung *b* finden wir das Maximum bereits bei etwa 850 Volt, entsprechend einer Temperatur von nur 300° K; die Strahlungsempfindlichkeit beträgt dabei etwa 880 Volt · cm² Watt^{-1}.

Zum Vergleich wurde bei kleinen Spannungen auch die Strahlungsempfindlichkeit des mit Luft von Atmosphärendruck gefüllten Bolometers bestimmt. In diesem Fall war die Empfindlichkeit etwa um den Faktor 3 schlechter. Die Ursache dieses vergleichsweise geringen Empfindlichkeitsunterschiedes dürfte auf die Verluste durch innere Wärmeleitung zurückzuführen sein.

Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung kann als sehr befriedigend angesehen werden. Insbesondere ist die gute Übereinstimmung bezüglich der Lage der Maxima erfreulich. Es ist demnach experimentell erwiesen, daß für Halbleiter die Schaltung *a* günstiger ist als die Schaltung *b*. Bezogen auf die Rechnung besagt dies, daß das Korrektionsglied im Nenner von Gleichung $(XV)_1$ sinnvoll ist und insbesondere mit dem richtigen Vorzeichen erscheint[10]). Bei positivem Vorzeichen des WTK müßte also auch der stärker als proportionale Anstieg der Strahlungsempfindlichkeit mit zunehmender Temperatur nachgewiesen werden können (vgl. die frühere Arbeit, Abb. 2).

IX. Grenzempfindlichkeit

Wenn auch infolge der inneren Wärmeleitungsverluste mit den verwendeten Bolometern nicht die theoretisch günstigste Leistungsfähigkeit erreicht werden kann, so ist trotzdem von Interesse, wie groß in diesem Fall die kleinste meßbare Strahlungsdichte in Abhängigkeit von den verschiedenen Störungen ist.

Dazu muß die Wärmekapazität des Empfängers berechnet werden. Legt man eine spezifische

10) Im Gegensatz dazu C. H. Cartwright, Zeitschr. f. Phys. **92**, 153, 1934.

Wärme des Kupferoxyduls von 0,115 cal·grad^{-1} g^{-1} zugrunde[11]), so erhält man eine Wärmekapazität $C = 7{,}03 \cdot 10^{-5}$ cal · grad^{-1} beziehungsweise eine Wärmekapazität je Flächeneinheit $C_1 = 1{,}17 \cdot 10^{-3}$ cal · grad^{-1} cm^{-2}. (In der Rechnung war früher ausgehend von einem Wert $C = 10^{-5}$ cal grad^{-1} bei einer Fläche von 0,01 cm^2 der Betrag $C_1 = 10^{-3}$ cal grad^{-1} cm^{-2} angenommen worden.) Umgerechnet in Watt sec ergibt sich $C_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$ Watt sec grad^{-1} cm^{-2}.

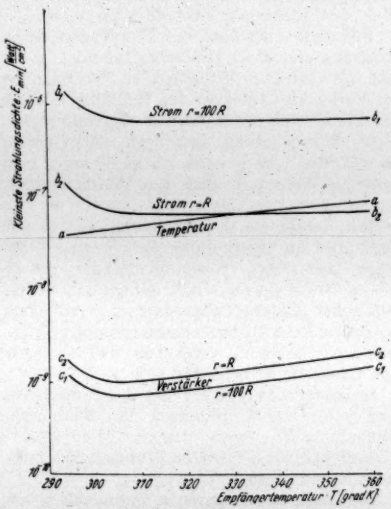

Abb. 6. Kleinste, mit 1 Proz. Fehler meßbare Strahlungsdichte E_{min} bei einem Kupferoxydul-Hochohmbolometer für die verschiedenen Störungen in Abhängigkeit von der Empfängertemperatur T Empfänger im Hochvakuum, $T_0 = 291°$ K, $R_{291°} = 1{,}5 \cdot 10^8$ Ohm, $b = 3000°$, $F = 0{,}06$ cm^2, $e_1 + e_2 = 5$.

Die Abb. 6 zeigt die kleinste meßbare Strahlungsdichte für die verschiedenen Störungen in Abhängigkeit von der absoluten Empfängertemperatur, und zwar für die beiden Anpassungsbedingungen $r = 100\,R$ und $r = R$. Die Meßzeit beträgt dabei wie früher 1 sec.

Für $r = R$ war bisher bei Störung a (Temperaturschwankungen des Empfängers) nur die Änderung der Strahlungsempfindlichkeit berücksichtigt worden. Nun ändert sich jedoch die Temperaturempfindlichkeit in gleicher Weise. Trägt man dem Rechnung, so fallen die früher erhaltenen beiden Kurven wieder in eine einzige zusammen.

Das Gesamtbild ist das gleiche wie bei dem früher angenommenen Beispiel.

Die Kurve b_1 (Empfindlichkeitsbegrenzung durch Stromschwankungen für $r = 100\,R$) liegt über allen anderen, für $r = R$ kommt b_2 in gleiche Größenordnung mit Kurve a (Empfindlichkeitsbegrenzung durch Temperaturschwankungen des Empfängers). Die Kurven c (Empfindlichkeitsbegrenzung durch Störungen im Verstärker) liegen noch etwa zwei Zehnerpotenzen tiefer und fallen nicht ins Gewicht.

Die Minima der Kurven b und c liegen (infolge der Temperaturabhängigkeit von α und R) bei etwas anderen Temperaturen als früher.

Für die Kurven b liegt das Minimum bei $T = T_0 \left(\frac{11}{7}\right)^{1/4} = 326°$ K, für die Kurven c bei etwa 310° K.

Bei den Kurven b ist das Minimum äußerst flach, praktisch ist der kleinste Wert bei 310° K bereits erreicht, so daß es nicht lohnt, zu höheren Temperaturen zu gehen.

Darauf hinzuweisen ist noch, daß diese Werte für die Empfängertemperatur völlig unabhängig von der Größe der Konstanten b und R_0 sind, mithin also für alle Halbleiter gelten, deren Widerstandstemperaturabhängigkeit durch Gleichung (XX) dargestellt werden kann.

Der Schnittpunkt von a mit b_2 liegt unter den vorliegenden Verhältnissen bereits jenseits des Minimums von b_2, so daß auch a außer Betracht bleiben kann.

Die hier allein durch die Kurven b gegebene, mit 1 Proz. Fehler meßbare Strahlungsdichte ist demnach für $r = 100\,R$ etwa $6 \cdot 10^{-7}$ Watt cm^{-2}, für $r = R$ etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Watt cm^{-2}.

Bezogen auf gleiche Empfängerfläche und gleiches Absorptionsvermögen ist dieser Wert trotz der verhältnismäßig hohen Verluste durch innere Wärmeleitung um den Faktor 4 günstiger als die nach Cartwright mit einem Metallbolometer erreichbare Meßgrenze[12]).

Es ist noch von Interesse, den Betrag der zu diesen Strahlungsdichten gehörigen Spannungsschwankungen am Verstärkereingang anzugeben. Für $r = 100\,R$ ist die zugehörige Spannungsschwankung etwa 10^{-5} Volt, für $r = R$ etwa 10^{-6} Volt, bezogen auf eine Meßzeit von 1 sec.

Um die hier besprochene theoretische Empfindlichkeitsgrenze zu erreichen, benötigt man folglich einen Verstärker, der eine wesentlich bessere Nullpunktskonstanz aufweist als der hier zur Verfügung stehende (vgl. Abschnitt VI b). Da aus äußeren Gründen diese Arbeiten zurück-

11) W. Vogt, l. c.

12) C. H. Cartwright, Zeitschr. f. Phys. **92**, 153, 1934; G. Bauer, l. c.

gestellt werden mußten, konnte somit der experimentelle Nachweis der Grenzempfindlichkeit nicht geführt werden.

X. Folgerungen

Aus den in der vorliegenden Untersuchung gemachten Erfahrungen lassen sich die günstigsten Bedingungen für ein Halbleiterbolometer angeben. Zunächst muß die Foliendicke geringer werden; vielleicht wird bereits bei Dicken von etwa 0,0001 cm die Wärmeableitung durch die Folie vernachlässigbar klein sein. Durch Messung der Stromspannungsabhängigkeit an der Folie im Hochvakuum läßt sich dies dann feststellen.

Allzu dünn soll die Folie jedoch auch nicht sein, damit die Wärmekapazität nicht zu klein und die durch Temperaturschwankungen verursachten Störungen zu groß werden.

Die für die Widerstandstemperaturabhängigkeit maßgebliche Konstante b soll noch größer werden und mindestens den Betrag 5000° erreichen; das entspricht etwa einem WTK $\alpha = 0{,}05\ \text{grad}^{-1}$ bei 310° K.

Andererseits wird man versuchen, die Spannung am Bolometer aus den früher angeführten Gründen auf die Größenordnung von einigen 100 Volt zu beschränken. Mit einer Anodenbatterie beispielsweise kann man bequem 150 Volt erreichen. Daraus ergibt sich eine elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur von $7 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}\,\text{Ohm}^{-1}$ bzw. Widerstände von 15 Megohm (Länge 1 cm, Breite 0,1 cm, Dicke 0,0001 cm).

Beim Kupferoxydul wären nach den bisherigen Erfahrungen diese Werte erreichbar, allerdings nur durch eine extreme Sauerstoffbehandlung[13]). Vielleicht kann man aber die gewünschte Größe der Leitfähigkeit bei anderen Halbleitern leichter erhalten.

Die Widerstände von Empfängerfolie und gleichartigem Vergleichswiderstand sollen möglichst genau gleich groß sein, da sich sonst beide auf verschiedenen Temperaturen befinden. Infolge des dann gleichfalls verschiedenen WTK ist die Nullpunktslage von Schwankungen der Umgebungstemperatur abhängig.

Zur besseren Nullpunktskonstanz soll überdies die Bolometerbrücke lediglich durch Veränderung der Vergleichswiderstände abgeglichen werden, da bei einer Kompensation der bei nicht ganz abgeglichener Brücke auftretenden Spannungsdifferenz sowohl Schwankungen der Bolometerspannung wie der Kompensationsspannung erhebliche Störungen hervorrufen können.

13) E. Engelhardt, l. c.

Zusammenfassung

Die in einer früheren Arbeit abgeleiteten Beziehungen für die Strahlungsempfindlichkeit und die kleinste meßbare Strahlungsdichte bei einem Hochohmbolometer werden auf den besonderen Fall eines Halbleiterhochohmbolometers angewendet.

Da der Widerstandstemperaturkoeffizient negativ ist und mit steigender Temperatur abnimmt, liegt der günstigste Bereich der Empfängertemperatur bei kleineren Temperaturen als in dem früher allgemein berechneten Fall.

Für die Formgebung der Empfängerfolie ergeben sich praktische Hinweise. Außerdem erhält man ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Emissionsvermögens des Empfängers sowie der etwa noch vorhandenen Verluste durch innere Wärmeleitung. Durch ein entsprechend vergrößertes „Emissionsvermögen" kann man in erster Näherung auch die Wärmeleitungsverluste berücksichtigen.

Die Ergebnisse der Rechnung werden mit Messungen an einem Bolometer, dessen Empfänger aus einer Kupferoxydulfolie (Länge 0,6 cm, Breite 0,1 cm, Dicke 0,0017 cm, Widerstand bei Zimmertemperatur $1{,}5 \cdot 10^8$ Ohm, Konstante b des Widerstandstemperaturgesetzes 3000 grad) bestand, verglichen und in guter Übereinstimmung befunden.

Insbesondere ergab sich der durch die Rechnung geforderte Unterschied der Strahlungsempfindlichkeit sowie deren Temperaturabhängigkeit für die beiden grundsätzlich möglichen Schaltungen.

Die Größe der Meßgrenze, die mit dem verfügbaren Verstärker nicht erreicht werden konnte, wird besprochen. Für das vorliegende Bolometer würde sie bei einer Empfängertemperatur von 326° K liegen und etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Watt cm^{-2} betragen.

Infolge der durch die große Foliendicke verursachten Wärmeleitungsverluste ist dieser Wert nur um den Faktor 4 günstiger als bei einem entsprechenden Metallbolometer.

Als günstigste Werte für ein Halbleiterbolometer ergeben sich eine elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur von der Größenordnung $10^{-3}\ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ sowie eine Konstante b von etwa 5000 grad.

Für die Hilfeleistung bei der Herstellung der Bolometer und bei der Durchführung der Messungen bin ich Herrn H. Mauer zu großem Dank verpflichtet.

Berlin-Charlottenburg, den 10. Dezember 1942.

(Eingegangen 8. Januar 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$.

Die Zahlen der Spalten 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1 000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Dezember 1942		Dezember 1942	
Tag	Abweichung	Tag	Abweichung
1.	0	16.	0
2.	+1	17.	+1
3.	−1	18.	+1
4.	−9	19.	0
5.	−3	20.	—
6.	—	21.	−3
7.	+1	22.	−6
8.	−4	23.	−8
9.	−3	24.	−5
10.	−3	25.	—
11.	−2	26.	—
12.	0	27.	—
13.	—	28.	−5
14.	−3	29.	—[1]
15.	−1	30.	+3
		31.	+7

[1]) Messung ausgefallen.

Berlin-Charlottenburg, den 6. Januar 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt,
Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

Zur Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Anfangspermeabilität[1])

Von M. Kersten

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Wernerwerke der Siemens & Halske A.-G.)

Inhalt

1. Einleitung.
2. Der physikalische Kern der bekannten „Spannungstheorie".
3. Die Grundlagen der neuen „Fremdkörpertheorie".
4. Zur Theorie der Koerzitivkraft.
5. Die Koerzitivkraft rekristallisierter Kohlenstoffstähle.
6. Zur Theorie der Anfangspermeabilität.
7. Die Anfangspermeabilität rekristallisierter Kohlenstoffstähle.
8. Zusammenfassung.

[1]) Auszugsweise vorgetragen auf der Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin am 11. Oktober 1942 unter dem Titel „Zur Deutung des Temperaturganges der Koerzitivkraft und der Anfangspermeabilität von Eisen mit technischen Verunreinigungen".

1. Einleitung

Die verschiedenen Erscheinungen des Ferromagnetismus können teils durch störungsempfindliche, teils durch störungsunempfindliche Eigenschaften des Kristallgitters beschrieben werden. Beispielsweise sind die technische Sättigungsmagnetisierung und der Sättigungswert der Magnetostriktion weitgehend unempfindlich gegenüber Gitterstörungen, die durch plastische Kaltverformung oder durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen werden. Dagegen hängen Hysterese, Koerzitivkraft und Permeabilität außerordentlich stark von dem Ausmaß derartiger Gitterstörungen ab. Die Hysteresearbeit steigt in manchen Fällen allein durch plastisches Recken des Werkstoffes auf mehr als das Fünfzigfache des Ausgangswertes vor dem Recken an. Gleichzeitig fallen die Anfangspermeabilität und die Maximalpermeabilität auf entsprechende Bruchteile der Ausgangswerte. Auch geringe Verunreinigungen beeinflussen diese störungsempfindlichen Größen in erstaunlich hohem Maße. Bereits durch 0,01 Gew.-Proz. Stickstoff kann die Koerzitivkraft von technischem Eisen verdoppelt werden. Kohlenstoffgehalte unter 0,01 Gew.-Proz. *C* üben auf Hysterese und Permeabilität technisch schwerwiegende Wirkungen aus.

Jede zahlenmäßige Theorie dieser störungsempfindlichen Größen, insbesondere der Hysterese und der Permeabilität, setzt darum voraus, daß man die ausschlaggebenden Gitterstörungen zahlenmäßig erfassen und zwecks Prüfung der Theorie auch messen kann. Unsere Kenntnisse über die verschiedenartigen Abweichungen der technischen Werkstoffe vom idealen Kristallgitterbau sind aber noch recht mangelhaft. Daher muß die Aufgabe einer allgemeinen Theorie der technischen Magnetisierungskurve vorläufig nur darin gesehen werden, die wesentlichsten Bestimmungsgrößen der Hystereseschleife, insbesondere die Koerzitivkraft und die Anfangspermeabilität, auf möglichst wenige störungsunempfindliche Werkstoffkonstanten und auf gewisse durchschnittliche Maßgrößen der Gitterbaufehler zurückzuführen. Wegen der Schwierigkeit einer genauen Erfassung der Gitterbaufehler muß man sich dabei im allgemeinen mit größenordnungsmäßigen theoretischen Abschätzungen begnügen. Da sich die bekannten Koerzitivkräfte und Permeabili-

täten der verschiedenen Werkstoffe auf mehr als fünf Zehnerpotenzen erstrecken, stellt selbst eine nur größenordnungsmäßige Erklärung der so unterschiedlichen Zahlenwerte durchaus ein lohnendes Ziel dar.

Im letzten Jahrzehnt ist man diesem Ziele schon recht nahegekommen. Es hat sich gezeigt, daß die für die Hysterese maßgebenden Gitterstörungen in manchen Fällen bereits durch zwei Größen ausreichend erfaßt werden können, durch einen Mittelwert σ_i der mechanischen inneren Spannungen (Eigenspannungen) des Werkstoffes und durch eine mittlere Kohärenzlänge l dieser Eigenspannungen. Für die größenordnungsmäßige Deutung der Anfangspermeabilität kommt man oft schon mit der Größe σ_i allein aus. Die technisch kaum überschreitbare Höchstgrenze der Anfangspermeabilität konnte sogar ausschließlich auf die störungsunempfindlichen Größen der Sättigungsmagnetisierung, der Sättigungsmagnetostriktion und des Elastizitätsmoduls zurückgeführt werden. Die Koerzitivkraft und die Anfangspermeabilität von stark kaltverformten Eisen-Nickel-Legierungen und Nickel wurden durch Eigenspannungen in der Größenordnung $\sigma_i = 10\ \mathrm{kg/mm^2}$ erklärt, die mit der aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen geschätzten Größenordnung der Eigenspannungen nach starker Kaltverformung befriedigend übereinstimmt.

Die Gesamtheit der theoretischen Vorstellungen, nach denen die Eigenspannungen als maßgebende Gitterstörung für die reversiblen und irreversiblen Magnetisierungsvorgänge angesehen werden, bezeichnet man kurz als „Spannungstheorie". An ihrem Ausbau haben zahlreiche Forscher mitgewirkt.

Nachdem die Spannungstheorie bei plastisch kaltverformten Werkstoffen eine im großen und ganzen befriedigende zahlenmäßige Erklärung der technischen Magnetisierungskurve ergeben hatte, nahm man bisher im allgemeinen an, daß die Spannungstheorie grundsätzlich einen ausreichenden Rahmen für die Theorie der Magnetisierungskurve bilden könnte, unabhängig davon, auf welchem Wege die Eigenspannungen zustandegekommen sind. Allerdings fehlt für diese Annahme noch eine Prüfungsmöglichkeit, da die praktisch vorliegenden Eigenspannungszustände bisher nicht genügend genau gemessen oder berechnet werden können.

Als Ursache für den starken Einfluß von zufälligen Verunreinigungen oder absichtlich erzeugten heterogenen Ausscheidungen auf die magnetischen Eigenschaften sah man Eigenspannungen an, die in diesem Falle beim Abkühlen des Werkstoffes nach der Wärmebehandlung durch das verschiedene thermische Schwinden der Fremdstoffteilchen und des sie umgebenden Mutterkristalls entstehen können. Eine zahlenmäßige Prüfung dieser Vermutung im Rahmen der Spannungstheorie ist ebenfalls noch nicht bekannt geworden, obwohl die Hypothese dieser Abkühlungsspannungen als maßgebende Ursache der Hysterese schon 1929 aufgestellt wurde.

Im folgenden wird gezeigt, daß die hier angedeutete Verallgemeinerung der Spannungstheorie nicht berechtigt ist, daß vielmehr die reversiblen und irreversiblen Magnetisierungsänderungen in vielen technisch wichtigen Fällen zahlenmäßig auf eine andere Ursache zurückgeführt werden müssen, bei der die Eigenspannungen höchstens eine untergeordnete Rolle spielen. Es handelt sich dabei um eine neue Theorie der technischen Magnetisierungsvorgänge, die unter der Bezeichnung „Fremdkörpertheorie" an anderer Stelle ausführlich dargestellt worden ist[2]). Durch diese Theorie wurde die Koerzitivkraft und damit auch die Hysteresearbeit aus der Größe, Gestalt und räumlichen Dichte von heterogenen Verunreinigungen oder Ausscheidungen im ferromagnetischen Mutterkristall mindestens größenordnungsmäßig zutreffend abgeleitet. Die neue Theorie umfaßt magnetisch weiche und harte Werkstoffe und schränkt den Anwendungsbereich der bekannten Spannungstheorie gegenüber der oben erwähnten Verallgemeinerung erheblich ein.

Der Zweck der folgenden Darstellung wird darin gesehen, die Grundlagen der Fremdkörpertheorie möglichst anschaulich zu beschreiben und dabei außer der Theorie der Koerzitivkraft auch die entsprechende Theorie der Anfangspermeabilität kurz zu behandeln, die in I nur angedeutet worden ist. Dieses Ziel kann im Rahmen der vorliegenden kurzen Mitteilung nur dadurch erreicht werden, daß viele, auch wichtige Nebenumstände dieser ziemlich verwickelten Zusammenhänge unberücksichtigt bleiben, damit wenigstens die wesentlichen Grundgedanken der neuen Theorie herausgeschält werden können. Bezüglich solcher Nebenumstände und der ausführlicheren Rechnungen sowie des Schrifttums wird auf I verwiesen. Hier wird nur eine kleine Auswahl des einschlägigen Schrifttums genannt.

Da die neue Theorie von der gleichen physikalischen Grundlage ausgeht wie die bekannte

2) M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1943, erscheint demnächst; im folgenden als „I" bezeichnet (Doktordissertation, Technische Hochschule Stuttgart, eingereicht am 3. Juli 1942).

Spannungstheorie, erscheint es zweckmäßig, zunächst deren Grundgedanken noch einmal zusammenzufassen.

2. Der physikalische Kern der bekannten „Spannungstheorie"

Nach vielseitig gesicherten Forschungsergebnissen ist ein ferromagnetischer Werkstoff unter der Curie-Temperatur (770° C bei Eisen) im allgemeinen in zahlreiche Weißsche Elementarbezirke aufgeteilt. Jeder derartige Bezirk, der meist weit mehr als eine Milliarde Atome umfaßt, ist auch bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes „spontan" zur technischen Sättigung $\mathfrak{J}_s$ dadurch magnetisiert, daß die atomaren Träger des magnetischen Momentes, gewisse Elektronenspins, durch die sehr starken quantenmechanischen Austauschkräfte unter sich parallel gehalten werden. Die verschiedenen Richtungen der spontanen Magnetisierung der einzelnen Weißschen Bezirke sind regellos verteilt, so daß ohne die Richtwirkung eines magnetisierenden Feldes keine resultierende makroskopische Magnetisierung des Werkstoffes bemerkbar wird.

In jedem einzelnen Weißschen Bezirk ist die Richtung der spontanen Magnetisierung bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes durch energetische Vorzugslagen bestimmt, in denen die Magnetisierung durch verschiedenartige Anisotropiekräfte quasielastisch festgehalten wird. Bei schwachen Eigenspannungen bilden gewisse Kristallrichtungen (z. B. die Würfelkanten [100] usw. bei Eisen) die Vorzugslagen. Bei starken Eigenspannungen oder von außen angelegten mechanischen Kräften fallen die Vorzugslagen je nach dem Vorzeichen der Magnetostriktion des betrachteten Werkstoffes mit der Richtung der größten Druck- oder Zughauptspannung zusammen. Als Maß für die Kraft, mit der die spontane Magnetisierung an die Vorzugslagen quasielastisch gebunden ist, dient im Falle der kristallographischen Anisotropie die Kristallenergie K — je Raumeinheit z. B. in erg/cm³ gemessen —, im Falle der Spannungsanisotropie die Energiedichte $\frac{3}{2}\lambda_s\sigma$, wobei $\lambda_s = (\Delta l/l)_s$ die Sättigungsmagnetostriktion, σ die für die Vorzugslage maßgebende Zugspannung bedeuten (vgl. I).

Die technische Magnetisierungskurve kommt durch die magnetische Ausrichtung der Weißschen Bezirke in einem äußeren Felde $\mathfrak{H}$ zustande. Bei hinreichend starkem Felde $\mathfrak{H}$ wird die spontane Magnetisierung aller Bezirke parallel zum Feld gestellt. Hierfür werden um so stärkere Felder benötigt, je größere Anisotropiekräfte durch K oder $\frac{3}{2}\lambda_s\sigma$ ausgeübt werden. Man mißt im Zustande der Sättigung auch makroskopisch die spontane Magnetisierung $\mathfrak{J}_s$, deren Betrag J_s der technischen Sättigungsmagnetisierung gleichkommt und als störungsunempfindliche Größe im wesentlichen nur von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffes und von der Temperatur abhängt.

Nach unseren heutigen Kenntnissen sind an dem Übergang vom „unmagnetischen" Zustand mit regelloser Richtungsverteilung der spontanen Magnetisierung zum Zustande der technischen Sättigung zwei grundsätzlich verschiedene Vorgänge beteiligt, die Wandverschiebungen und die Drehungen. Die erste Art der Magnetisierungsänderung überwiegt im Bereich schwacher Felder bis etwa zur Koerzitivkraft, die zweite in stärkeren Feldern beim „Eindrehen in die Sättigung".

Bei dem Drehvorgang, auf den wir im folgenden nicht einzugehen brauchen, werden die sämtlichen unter sich parallelen Elektronenspins eines Weißschen Bezirkes unter dem Einfluß eines äußeren Feldes gleichzeitig so gedreht, daß die Komponente der Magnetisierung in der Feldrichtung an jeder Stelle des Bezirkes mit wachsender Feldstärke gleichmäßig zunimmt. Bei dem Vorgang der Wandverschiebungen dagegen bleibt die spontane Magnetisierung der einzelnen Bereiche auch bei steigender Feldstärke fast genau in der jeweils vorgegebenen Vorzugsrichtung liegen, und es werden unter dem Einfluß eines äußeren Feldes lediglich die Grenzen (Wände) der benachbarten Weißschen Bezirke so verschoben, daß jeweils die günstiger magnetisierten Bezirke, deren Magnetisierung der Feldrichtung am nächsten liegt, auf Kosten der anderen Bezirke wachsen. Beide Vorgänge führen zu einer makroskopischen Zunahme der pauschalen Magnetisierung J in der Feldrichtung. Man unterscheidet reversible Wandverschiebungen und Drehungen, die eine reversible Permeabilität, insbesondere Anfangspermeabilität, ergeben und die entsprechenden irreversiblen Vorgänge, die sich als Barkhausensprünge äußern. Derartige Wandverschiebungen bilden die Grundlage der bekannten Spannungstheorie und der in dieser Mitteilung beschriebenen neuen Theorie der Koerzitivkraft und der Anfangspermeabilität.

Als Wände bezeichnet man hierbei die Übergangsschichten zwischen benachbarten Weißschen Bezirken, in denen die Elektronenspins allmählich von ihrer Vorzugsrichtung in dem einen Bezirk in ihre andere Vorzugsrichtung im Nachbarbezirk hinüberwechseln. Dies geschieht nicht ganz unstetig von einer Kristallgitterschicht zur nächstbenachbarten Atomschicht, sondern in einer Wand mit der Halbwertsdicke δ

von etwa 100 bis 1000 Atomabständen a, über die der Übergang von der einen Spinrichtung zur anderen verschmiert ist (Fig. 1). Eine solche Wand besitzt gegenüber ihrer Umgebung, den eigentlichen Elementarbezirken mit streng parallelen[3]) Elektronenspins, eine bestimmte potentielle Energie γ. Die Wandenergie γ kann man

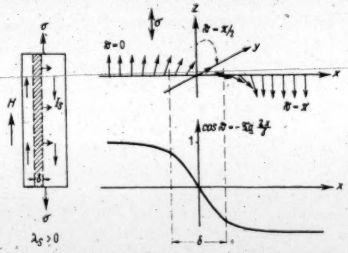

Fig. 1. Die Übergangsschicht („180°-Wand") zwischen zwei benachbarten, antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken. Links: Schema zum Verständnis der 180°-Wandverschiebungen. Rechts: Spinorientierung in der Wand. δ = (Halbwerts-) Dicke der Wand. σ = Zugspannung zur Erzeugung der Vorzugslage $\vartheta = 0$ oder π. (Aus M. Kersten, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Verlag S. Hirzel in Leipzig, erscheint demnächst.)

auffassen als die Bildungsenergie je Flächeneinheit der Wand, die als Arbeit gegen die Austauschkräfte und die magnetischen Anisotropiekräfte geleistet werden muß, um die ursprünglich parallelen[3]) Elektronenspins zur Bildung der Wand um kleine Winkel gegeneinander zu verdrehen — Arbeit gegen Austauschkräfte — und andererseits, um die Elektronenspins innerhalb der Wand mehr oder weniger aus den energetisch bevorzugten Richtungen der spontanen Magnetisierung in den benachbarten Bezirken herauszudrehen — Arbeit gegen magnetische Anisotropiekräfte.

Die Wandenergie γ entspricht der Oberflächenspannung einer Seifenblasenhaut und kann wie diese in dyn/cm oder erg/cm² gemessen werden. Für verschiedene Werkstoffe erhält man durch eine theoretische Abschätzung, auf die wir noch zurückkommen, größenordnungsmäßig $\gamma = 0{,}1$ bis 10 erg/cm². Im Falle einer durch Zug belasteten Eisen-Nickel-Legierung mit 15 Proz. Ni hat Döring den theoretisch berechneten Zahlenwert $\gamma = 2{,}7$ erg/cm² durch Auswertung gewisser Versuchsergebnisse von Sixtus unabhängig von der Theorie befriedigend bestätigen können[4]).

Außer von der Austauschenergie und den Anisotropiekräften hängt die Wandenergie natürlich auch von dem Richtungsunterschied der spontanen Magnetisierung in den beiden benachbarten Weißschen Bezirken ab. γ ist am größten bei den sogenannten 180°-Wänden zwischen antiparallel magnetisierten Weißschen Bezirken (Fig. 1), die besonders für die Theorie der Koerzitivkraft wichtig sind. Diese 180°-Wände nehmen bei merklichen Eigenspannungen hinsichtlich der energetischen Verhältnisse für die Wandverschiebung eine Sonderstellung ein gegenüber den Wänden mit geringerem Richtungswechsel (z. B. 90°-Wänden), worauf hier nur kurz hingewiesen sei[5]).

Der Grundgedanke der Spannungstheorie der Hysterese ist nun folgender (vgl. I).

Die Hystereseschleife würde beliebig schmal werden oder — mit anderen Worten — die zum Auslösen der Barkhausensprünge notwendige Feldstärke in der Größenordnung der Koerzitivkraft würde beliebig klein sein, wenn die Wandenergie γ beim Verschieben der Wände unverändert bleiben würde. Tatsächlich hängt jedoch die Wandenergie von den Anisotropiekräften ab, also beispielsweise vom jeweiligen Eigenspannungszustand am Orte der Wand. Wenn die Eigenspannungen örtlich schwanken, so wird die Wand bei Abwesenheit eines äußeren Feldes quasielastisch an den Stellen hängen, die wegen ihres Eigenspannungszustandes Minima der Wandenergie ergeben. Erst ein endliches Feld $\mathfrak{H}$ kann die Wände aus diesen bevorzugten Lagen minimaler potentieller Energie γ herausdrücken.

Bei einer reversiblen Verschiebung einer ebenen 180°-Wand in der x-Richtung normal zur Wandfläche F um den Weg dx durch Anwachsen der Feldstärke $H = f(x)$[6]) um dH wird in dem Raum $F\,dx$ durch den Richtungswechsel der Magnetisierung von $\vartheta_1 = \pi$ nach $\vartheta_2 = 0$ (vgl. Fig. 1) die potentielle Energie $F\,dx\,H\,J_s(\cos\vartheta_2 - \cos\vartheta_1) = F\,dx\,2\,J_s\,H$ verbraucht. Diese potentielle Energie steht bei der reversiblen Verschiebung voll zur Deckung der gleichzeitigen örtlichen Änderung $d(\gamma F)$ der Wandenergie γF zur Verfügung. Da F im Falle der Spannungstheorie als konstant betrachtet

3) Daß wegen der thermischen Aufspaltung der Spinorientierung diese Ausdrucksweise eigentlich nur für $T = 0°$ K gilt, ist hier unwesentlich.

4) W. Döring, Zeitschr. f. Phys. **108**, 137, 1938.

5) Vgl. insbesondere R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus, S. 165–112. Berlin 1939. Dort weiteres Schrifttum.

6) Die Schreibweise $H = f(x)$ bedeutet hier, daß der Betrag H des homogenen Feldes $\mathfrak{H}$ vom jeweiligen Ort x der Wand abhängt, wie im folgenden näher begründet wird. H ist also nicht etwa im Sinne eines inhomogenen Feldes mit x veränderlich!

werden darf, erhält man die Gleichgewichtsbedingung

$$2 J_s H dx = d\gamma$$

$$H = \frac{1}{2 J_s} \frac{d\gamma}{dx}. \qquad (1)$$

Die Wand ist an einer Stelle x mit dem Gradienten $d\gamma/dx$ ihrer Oberflächenenergie γ im stabilen Gleichgewicht, wenn die durch (1) gegebene Feldstärke $H = f(x)$ im Sinne von Fig. 1 wirkt. Die Wandverschiebung wird irreversibel, wenn nach stetigem Verstärken des Feldes bei der „Grenzfeldstärke" H_0 ein maximaler Gradient $(d\gamma/dx)_{max}$ der Energiedichte γ erreicht wird. Die Wand springt dann unter Entwicklung von Wirbelstromwärme um eine Strecke Δx solange weiter, bis sie durch einen größeren Gradienten $d\gamma/dx$ aufgehalten wird, dessen Überwindung ein stärkeres Feld H erfordert (Barkhausensprung). Die Koerzitivkraft ist ein Mittelwert der verschiedenen Grenzfeldstärken H_0 der einzelnen Weißschen Bezirke des Werkstoffes.

Da γ — wie erwähnt — von der am jeweiligen Ort der Wand wirksamen Spannung σ (vgl. Fig. 1) abhängt, ergeben die praktisch unvermeidbaren örtlichen Schwankungen von σ entsprechende Schwankungen von γ. Man kann daher den Gradienten $d\gamma/dx$ in (1) grundsätzlich auf einen Gradienten $d\sigma/dx$ der Spannungsschwankungen $\sigma(x)$ zurückführen. Wie man auf diesem Wege zu theoretischen Abschätzungsformeln für die Koerzitivkraft[7]) und für die reversible Permeabilität im Sonderfalle der 180°-Wandverschiebungen[8]) gelangt, ist in dem bekannten Schrifttum über die Spannungstheorie ausführlich dargelegt worden (vgl. I). Wir dürfen uns hier auf die vorstehenden anschaulichen Hinweise über die Grundlagen der Spannungstheorie beschränken.

3. Die Grundlagen der neuen „Fremdkörpertheorie"

Der physikalische Kern der Fremdkörpertheorie kann modellmäßig zutreffend beschrieben werden durch das Verhalten einer Seifenblasenhaut, die unter der Wirkung eines Überdruckes Δp durch ein Rohr mit veränderlichem Querschnitt (Fig. 2, oben) geblasen wird. Die Reibung an der Rohrwand und die Wölbung der Haut lassen wir bei diesem Gedankenversuch außer Betracht. Solange kein Druckunterschied Δp vorhanden ist ($\Delta p = 0$), bleibt die Haut an den Stellen minimaler Oberflächenenergie $\gamma \cdot F$, also an den engsten Rohrquerschnitten F_{min} quasielastisch hängen. Bei ansteigendem Überdruck Δp besteht Gleichgewicht, wenn bei einer Verschiebung der Haut um dx die gleichzeitige

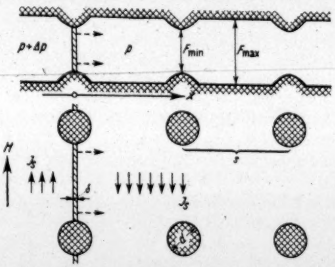

Fig. 2. Zur Erläuterung der Analogie zwischen der Verschiebung einer Seifenblasenhaut in einem Rohr mit veränderlichem Querschnitt (oben) und der Verschiebung einer 180°- oder einer 90°-Wand in einem ferromagnetischen Stoff mit kugelförmigen heterogenen Einschlüssen in regelmäßiger kubisch-symmetrischer Anordnung mit dem Abstand s (unten).

Zunahme der Oberflächenenergie $\gamma \cdot dF$ durch die Arbeitsleistung $\Delta p \cdot F dx$ gedeckt wird. Es gilt also die Gleichgewichtsbedingung

$$p = f(x) = \frac{\gamma}{F} \frac{dF}{dx}, \quad (\gamma = \text{const.}). \qquad (2)$$

Die Verschiebung verläuft reversibel, solange $d^2F/dx^2 > 0$ bleibt, also bis zum Gradienten $(dF/dx)_{max}$ an den Stellen größter Querschnittzunahme. Bei Überschreiten des Grenzdruckes

$$\Delta p_0 = \frac{\gamma}{F} \left(\frac{dF}{dx}\right)_{max} \qquad (3)$$

tritt eine irreversible, beschleunigte Wandverschiebung ein, sofern man dafür sorgt, daß Δp trotz der Volumenvergrößerung nicht merklich unter Δp_0 absinkt.

Der physikalische Ausgangspunkt der neuen Fremdkörpertheorie besteht nun in der Erkenntnis, daß dieser Vorgang der Seifenhautverschiebung im Rohr mit örtlichen Querschnittsschwankungen in gleicher Weise abläuft wie die Verschiebung der Wände zwischen Weißschen Bezirken, wobei an die Stelle der Rohrverengungen entsprechende Änderungen der Wandfläche F durch unmagnetische oder „andersmagnetische" Fremdstoffteilchen treten (Fig. 2, unten).

7) E. Kondorski, Sowjet. Phys. **11**, 597, 1937; M. Kersten in „Probleme der technischen Magnetisierungskurve", herausgegeben von R. Becker, Springer-Verlag, Berlin 1938, S. 42; vgl. ferner I.

8) M. Kersten, Zeitschr. f. techn. Phys. **19**, 546, 1938.

Jeder ferromagnetische Werkstoff enthält unmagnetische Verunreinigungen in feindisperser Verteilung oder auch absichtlich erzeugte unmagnetische Ausscheidungen. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes befinden sich die Wände offenbar ebenso wie die Seifenhaut in stabilen Gleichgewichtslagen minimaler Wandenergie $\gamma \cdot F$, denn die Wand kann ihre Fläche F bei konstanter Energiedichte γ dadurch verkleinern, daß sie möglichst viele Fremdstoffteilchen in sich einschließt, die Löcher in der Wand verursachen. Die Wand bleibt zwischen solchen Fremdstoffteilchen hängen (Fig. 2, unten). Beim Verschieben der Wand aus diesen Gleichgewichtslagen wächst die Fläche F, also auch die Gesamtenergie $\gamma \cdot F$ der Wand, da die von Fremdstoffteilchen verursachten Löcher kleiner werden oder beim Ablösen der Wand von den Fremdstoffteilchen sogar ganz verschwinden. Die Zunahme $\gamma \cdot dF$ der Wandenergie bei der Verschiebung um dx muß durch die gleichzeitige Verminderung $H J_s (\cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_1) F dx$ der potentiellen Energie gedeckt werden. Entsprechend der Gleichung (2) für die Seifenblasenhaut erhält man

$$H J_s (\cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_1) = \frac{\gamma}{F} \frac{dF}{dx}. \qquad (4)$$

ϑ_2 und ϑ_1 sind die Winkel zwischen der spontanen Magnetisierung und dem Feld $\mathfrak{H}$ in den beiden benachbarten Bezirken. Im Falle einer 180°-Wand ($\vartheta_1 = \pi$, $\vartheta_2 = 0$) ergibt sich

$$H = f(x) = \frac{\gamma_{180°}}{2 J_s} \cdot \frac{1}{F} \frac{dF}{dx}, \qquad (5)$$

bei einer 90°-Wand

$$H = f(x) = \frac{\gamma_{90°}}{J_s} \cdot \frac{1}{F} \frac{dF}{dx}. \qquad (6)$$

Für die Grenzfeldstärke H_0, bei der die reversible Wandverschiebung in den irreversiblen Barkhausensprung übergeht, folgt entsprechend Gleichung (3) bei 180°-Wänden

$$H_0 = \frac{\gamma_{180°}}{2 J_s} \cdot \frac{1}{F} \left(\frac{dF}{dx}\right)_{max} \qquad (7)$$

und bei 90°-Wänden

$$H_0 = \frac{\gamma_{90°}}{J_s} \frac{1}{F} \left(\frac{dF}{dx}\right)_{max}. \qquad (8)$$

Wegen $\gamma_{180°} \approx 2\gamma_{90°}$ erhält man nach Gleichung (7) und (8) für diese beiden Arten von Wandverschiebungen praktisch gleiche Zahlenwerte der Grenzfeldstärke H_0, wenn gleiche Beträge $\frac{1}{F}\left(\frac{dF}{dx}\right)_{max}$ vorliegen.

Die Gleichung (5) hätte sich auch ohne weiteres anstatt Gleichung (1) ergeben, wenn dort nicht von vornherein $F =$ konstant ($dF/dx = 0$) angenommen worden wäre. Die praktisch vorliegende Möglichkeit $dF/dx \neq 0$ ist bei der Ableitung der Spannungstheorie seinerzeit übersehen worden. Für $dF/dx \neq 0$ tritt an die Stelle von Gleichung (1) — wie leicht einzusehen ist — die allgemeinere Beziehung

$$2 J_s H F dx = d(\gamma F),$$

$$H = f(x) = \frac{1}{2 J_s}\left(\frac{d\gamma}{dx} + \frac{\gamma}{F}\frac{dF}{dx}\right). \qquad (1a)$$

Unter der Bedingung $\frac{d\gamma}{dx} \ll \frac{\gamma}{F}\frac{dF}{dx}$ und für $\gamma = \gamma_{180°}$ geht Gleichung (1a) in (5) über. Diese Bedingung dürfen wir hier zunächst als erfüllt betrachten, weil in dieser Mitteilung zur Vereinfachung stets vorausgesetzt wird, daß die Verschiebungshemmungen im Sinne der Spannungstheorie sowohl für die 180°-Wand als auch für die 90°-Wand neben den Wirkungen im Sinne der Fremdkörpertheorie unberücksichtigt bleiben dürfen, und daß außerdem die Spannungsenergie $\frac{3}{2}\lambda\sigma$ neben der Kristallenergie K keinen merklichen Beitrag zur Wandenergie γ liefert. In I wird für 180°-Wände nachgewiesen, daß diese Annahmen gerade bei dem technisch wichtigsten magnetischen Werkstoff, dem unlegierten und dem silizierten Eisen (Dynamobleche) mit normalen Verunreinigungen zulässig sind, weil die Kristallenergie K bei Eisen so groß ist ($1{,}4 \cdot 10^5$ erg/cm³), daß sie im rekristallisierten Zustand des Eisens die Spannungsenergie $\frac{3}{2}\lambda\sigma$ um mehr als das Zehnfache übertrifft. Daß auch für 90°-Wandverschiebungen die Hemmungen im Sinne der Spannungstheorie vernachlässigt werden dürfen, ist im Falle beliebig schwacher Eigenspannungen ohne weiteres einzusehen, bedarf aber für das Grenzgebiet merklicher Spannungen noch genauerer Überlegungen.

Wie in I ferner ausführlich bewiesen wird, können hinsichtlich der räumlichen Verteilung der heterogenen Verunreinigungen sehr einfache modellmäßige Vorstellungen zugrunde gelegt werden, mit denen aus Gleichung (5) und (6) experimentell prüfbare Beziehungen für die Koerzitivkraft und die Anfangspermeabilität von technischem Eisen gewonnen werden. Es genügt hierfür das in Fig. 2 angegebene Modell, bei dem die Fremdstoffteilchen, z. B. aus Kohlenstoff, aus Eisenkarbid (Fe_3C) oder aus Kupfer, in Form gleichgroßer Kugeln mit dem Durchmesser d in kubisch regelmäßiger Anordnung mit dem

„Gitterparameter" (Kugelabstand) s in den ferromagnetischen Grundstoff (z. B. rekristallisiertes, weiches Eisen) eingebettet sind.

4. Zur Theorie der Koerzitivkraft

Aus Fig. 2 entnimmt man ohne weiteres für $0 \leqq x \leqq \frac{d}{2}$

$$\frac{1}{F}\frac{dF}{dx} = \frac{1}{s^2}\frac{d}{dx}\left[s^2 - \pi\left(\frac{d^2}{4} - x^2\right)\right] = 2\pi\frac{x}{s^2} \qquad (9)$$

und

$$\frac{1}{F}\left(\frac{dF}{dx}\right)_{max} = \pi\frac{d}{s^2} \text{ bei } x = \frac{d}{2}. \qquad (10)$$

Damit folgt aus Gleichung (7) und (8) die Grenzfeldstärke

$$H_0 = \frac{\gamma_{180°}}{2J_s}\cdot\pi\frac{d}{s^2} = \frac{\gamma_{90°}}{J_s}\pi\frac{d}{s^2}. \qquad (11)$$

Aus dieser Gleichung (11) für die Grenzfeldstärke der rechteckförmigen Hystereseschleife eines Weißschen Bezirks, dessen spontane Magnetisierung parallel oder antiparallel zum äußeren Feld H ausgerichtet ist ($\vartheta = 0$ oder π) erhält man durch Mittelung über alle vorhandenen ϑ-Werte der verschiedenen Bezirke die Koerzitivkraft H_c des normalen, nicht durch äußere Kräfte verspannten Werkstoffes. Wie in *I* gezeigt wird, liefert diese Mittelung zu Gleichung (11) noch den Faktor $\frac{1}{2}$, der jedoch ungefähr durch einen Faktor $\frac{2}{3}$ wieder aufgehoben wird, wenn außer den kugelförmigen Fremdstoffteilchen auch würfelförmige Einlagerungen in verschiedenen Stellungen berücksichtigt werden. Für die Koerzitivkraft H_c ergibt sich damit die Abschätzungsformel

$$H_c = \frac{\pi}{2}\frac{\gamma_{180°}}{J_s}\frac{d}{s^2} = \pi\frac{\gamma_{90°}}{J_s}\frac{d}{s^2}. \qquad (12)$$

Die Energiedichte γ der 180°-Wand beträgt nach Bloch (vgl. I) unter der oben gemachten Voraussetzung $\frac{3}{2}\lambda_s\sigma \ll K$ ungefähr

$$2\gamma_{90°} \approx \gamma_{180°} = 2a\sqrt{AK} = 2\sqrt{\frac{kT_cK}{a}}. \qquad (13)$$

a ist der Gitterparameter (Atomabstand), der in bekannter Weise röntgenographisch gemessen werden kann. $\sqrt{AK}$ ist das geometrische Mittel der beiden Energiedichten, die — wie in Abschnitt 2 angedeutet — die potentielle Energiedichte γ innerhalb der Wand gegenüber ihrer Umgebung verursachen. Die Energiedichte A der Austauschkräfte kann nach Heisenberg für das kubisch flächenzentrierte oder das kubisch raumzentrierte Kristallgitter hinreichend genau aus der Beziehung

$$A = \frac{kT_c}{a^3} \qquad (14)$$

abgeschätzt werden[7b]). $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad ist die Boltzmann-Konstante, T_c die ohne weiteres meßbare (absolute) Curie-Temperatur. Auch die Kristallenergie K kann in bekannter Weise gemessen werden. K ist der jeweils größte Unterschied der zur Sättigung erforderlichen reversiblen Magnetisierungsarbeiten $U_r = \int_{J=0}^{J_s} H dJ$ in den beiden kristallographischen Richtungen leichtester und schwerster Magnetisierbarkeit, z. B. für $\mathfrak{H} \parallel [100]$ und $\mathfrak{H} \parallel [111]$ bei Eisen. An Eiseneinkristallen wurde $K = 1{,}4 \cdot 10^5$ erg/cm³ gemessen (vgl. I).

Aus den gleichen Größen läßt sich nach Bloch die Halbwertsdicke

$$2\delta_{90°} \approx \delta_{180°} = a\sqrt{\frac{A}{K}} = \sqrt{\frac{kT_c}{aK}} \qquad (15)$$

abschätzen. Für rekristallisiertes Eisen bei 20° C ergeben die Zahlenwerte $a = 2{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm, $T_c = 1040°$ K, $K = 1{,}4 \cdot 10^5$ erg/cm³ und $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad mit Gleichung (13)

$$\gamma_{180°} = 2\sqrt{\frac{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 1040 \cdot 1{,}4 \cdot 10^5}{2{,}9 \cdot 10^{-8}}}\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$$
$$= 1{,}7 \text{ erg/cm}^2$$

und mit Gleichung (15)

$$\delta_{180°} = \sqrt{\frac{1{,}37 \cdot 10^{-16} \cdot 1040}{2{,}9 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}4 \cdot 10^5}}\ \text{cm}$$
$$= 0{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \approx 200\,a.$$

Demnach ist der Richtungswechsel der Elektronenspins von einem Weißschen Bezirk zu einem benachbarten antiparallel magnetisierten Bezirk bei Eisen auf mehr als 200 Atomabstände a „verschmiert".

Aus Gleichung (13) und (15) folgt

$$\frac{\gamma_{90°}}{\delta_{90°}} \approx \frac{\gamma_{180°}}{\delta_{180°}} = 2K \qquad (16)$$

und schließlich für die Koerzitivkraft nach Gleichung (12)

$$H_c = \pi\frac{K}{J_s}\frac{d\cdot\delta_{180°}}{s^2} \approx 2\pi\frac{K}{J_s}\frac{d\cdot\delta_{90°}}{s^2}. \qquad (17)$$

Wegen $\delta_{180°} \approx 2\delta_{90°}$ können wir die folgenden zahlenmäßigen Abschätzungen der Koerzitivkraft auf 180°-Wandverschiebungen beschränken.

Der Durchmesser d und der Abstand s der Fremdstoffteilchen sind nach Fig. 2 durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{\pi}{6}\left(\frac{d}{s}\right)^3 \tag{18}$$

mit dem Raumanteil α des gesamten heterogen eingelagerten Fremdstoffes, bezogen auf den Gesamtraum des ferromagnetischen Werkstoffes, verknüpft. Mit Gleichung (18) erhält man anstatt Gleichung (17) als Abschätzungsformel für die Koerzitivkraft auch

$$\left.\begin{aligned} H_c = \pi\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{K}{J_s}\frac{\delta}{d}\alpha^{2/3} \approx 5\,\frac{K}{J_s}\frac{\delta}{d}\alpha^{2/3}, \\ (d \gg \delta\,!)\,, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wobei zur Abkürzung $\delta = \delta_{180°}$ gesetzt ist. Nach Gleichung (19) ist also zu erwarten, daß die Koerzitivkraft mit der Potenz $\frac{2}{3}$ des Raumanteils α der heterogenen Einlagerungen ansteigt, sofern das Verhältnis δ/d oder — wegen der Konstanz der Wanddicke δ — der Durchmesser d der Fremdstoffteilchen bei der Zunahme von α unverändert bleibt. Ein mittlerer, wirksamer Durchmesser d läßt sich in vielen Fällen aus lichtmikroskopischen oder übermikroskopischen Schliffaufnahmen abschätzen. Der Raumanteil α kann aus dem Gewichtsanteil z der Fremdstoffteilchen durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{\overline{D}}{D_z}\cdot z \tag{20}$$

berechnet werden, wenn $\overline{D}$ die durchschnittliche Dichte des ferromagnetischen Werkstoffes und D_z die Dichte der heterogenen Einlagerungen bedeuten. Die theoretisch abgeleitete Gleichung (19) für die Koerzitivkraft enthält daher nur Größen, die mehr oder weniger genau gemessen werden können, und ist dadurch im Gegensatz zu den entsprechenden Beziehungen der Spannungstheorie einer unmittelbaren experimentellen Prüfung zugänglich.

5. Die Koerzitivkraft rekristallisierter Kohlenstoffstähle

Ein Vergleich der neuen Theorie mit bekannten Versuchsergebnissen ist in ausgedehntem Umfang in I durchgeführt worden. Zur Erläuterung der Gleichung (19) greifen wir hier aus den in I dargestellten Befunden das Beispiel des Kohlenstoffstahles mit körnigen Zementiteinlagerungen (Fe_3C, Eisenkarbid) etwas ausführlicher heraus[9]).

9) Zementit wirkt anscheinend trotz seinem Ferromagnetismus auf die Hysterese praktisch ebenso wie ein nichtferromagnetischer Fremdstoff; vgl. diesbezügliche Überlegungen in I.

Die von Köster bei diesem Gefügezustand gemessenen Koerzitivkräfte[10]) sind in Fig. 3 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt in Gew.-Proz. eingetragen. Einem Gew.-Proz. C entsprechen etwa 16 Raum-Proz. Fe_3C (vgl. I); es gilt also $\alpha = 0{,}16\,\frac{z}{\text{Proz.}}$. Mit den bekannten Zahlenwerten $K = 1{,}4\cdot 10^5$ erg/cm³ und $J_s = 1700$ EME $= 4\pi\cdot 1700$ G für Eisen erhält man nach Gleichung (19)

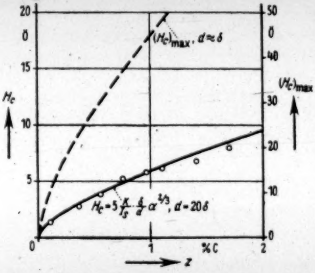

Fig. 3. Gemessene Koerzitivkräfte H_c geglühter Kohlenstoffstähle mit angenähert kugelförmigen, körnigen Zementiteinlagerungen (Fe_3C) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt z in Gew.-Proz. C nach W. Köster[10]). ——: Theoretischer Anstieg mit dem Kohlenstoffgehalt unter der Annahme $d = 20\,\delta_{Fe} = 20\cdot 0{,}6\cdot 10^{-5}$ cm $\approx 1\ \mu$m für den mittleren Durchmesser der Zementitteilchen. – – – –: Theoretische Höchstgrenze $(H_c)_{max}$ der Koerzitivkraft bei „kritischem" Teilchendurchmesser $d \approx \delta$.

$$H_c = 5\,\frac{1{,}4\cdot 10^5\ \text{erg/cm}^3}{1700\ \text{EME}}\cdot\frac{\delta}{d}\cdot\left(0{,}16\,\frac{z}{\text{Proz.}}\right)^{2/3}\text{Ö},$$

$$H_c = 120\,\frac{\delta}{d}\left(\frac{z}{\text{Proz.}}\right)^{2/3}\text{Ö}. \tag{21}$$

Diese Gleichung steht in gutem Einklang mit den Meßwerten von Köster, wenn man $d = 20\,\delta = 20\cdot 0{,}6\cdot 10^{-5}$ cm $= 1{,}2\cdot 10^{-4}$ cm annimmt (ausgezogene Kurve in Fig. 3). Nach bekannten Schliffaufnahmen liegt der Durchmesser der ungefähr kugelförmigen Teilchen des körnigen Zementits tatsächlich in dieser Größenordnung $1\cdot 10^{-4}$ cm $= 1\ \mu$m[11]). Die theoretisch abgeleiteten Beziehungen (19) und (21) führen demnach gemessene Zahlenwerte der Koerzitivkraft

10) W. Köster, Arch. Eisenhüttenw. **4**, 293, 1930, Abb. 8.

11) Vgl. z. B. P. Oberhoffer, W. Eilender, H. Esser, Das technische Eisen, Springer-Verlag, 3. Aufl., Berlin 1936, S. 51, Abb. 52; F. Körber, W. Oelsen, H. Schottky und H.-J. Wiester, Bericht 180 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1937, 2. Aufl., S. 8, Abb. 23.

zum ersten Male auf die im Schliffbild mikroskopisch beobachteten Größen heterogener Einlagerungen zurück. Für eine genauere Prüfung der Theorie müßten selbstverständlich in diesem Falle des körnigen Zementits noch Messungen der Koerzitivkraft und der Teilchendurchmesser d an gleichen Werkstoffproben mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt durchgeführt werden. Dabei müßte festgestellt werden, ob tatsächlich — wie der Befund in Fig. 3 es vermuten läßt — im gesamten Bereich zwischen 0,1 und 1,7 Proz. C ungefähr gleiche mittlere Durchmesser d auftreten. Wie in I näher gezeigt wird, gibt es auch andere Gefügezustände des gleichen Kohlenstoffstahles, bei denen nicht nur wesentlich kleinere Teilchendurchmesser bis unter die Grenze der lichtmikroskopischen Auflösbarkeit vorliegen, sondern außerdem mit steigendem Kohlenstoffgehalt anscheinend statt des Teilchendurchmessers d der Teilchenabstand s angenähert konstant bleibt. Die Koerzitivkraft ist dann in Übereinstimmung mit der Theorie wegen $d < 20\,\delta$ größer als bei körnigem Zementit nach Fig. 3 und steigt entsprechend der Theorie für $s = \text{konst.}$ mit $\sqrt[3]{\alpha}$ statt $\alpha^{2/3}$ an (vgl. I).

Es muß hier jedoch kurz darauf hingewiesen werden, daß ein beliebig starkes Anwachsen der Koerzitivkraft, das nach Gleichung (19) bei beliebig kleinem Durchmesser d formal erwartet werden sollte, auch nach der Fremdkörpertheorie nicht eintreten kann. Die Gleichung (19) wurde unter der Voraussetzung $d \gg \delta$ (s. Fig. 2!) abgeleitet. In I wird ausführlich gezeigt, daß im Falle $d \ll \delta$ statt des Faktors δ/d in Gleichung (19) der Faktor $d/2\delta$ eingesetzt werden muß, und daß man bei ungefähr „kritischem" Teilchendurchmesser $d \approx \delta$ unter sonst gleichen Bedingungen Höchstwerte $(H_c)_{max}$ der Koerzitivkraft erhält, deren theoretisch berechnete Zahlenwerte bei vielen verschiedenen Werkstoffen in gutem Einklang mit den entsprechenden gemessenen Höchstwerten stehen. Der theoretisch abgeschätzte Höchstwert für kugelförmige Zementiteinlagerungen in Eisen ist in Fig. 3 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt z strichliniert eingezeichnet. Er wird bei Gefügezuständen mit besonders feindisperser Verteilung der Eisenkarbidkörnchen, insbesondere bei dem troostitisch-sorbitischen Gefüge des im Bleibad abgeschreckten, „patentierten" Stahles, auch praktisch angenähert erreicht (vgl. I).

Eine weitere Stütze dieser neuen Theorie der Koerzitivkraft besteht darin, daß die älteren Beobachtungen über den Temperaturgang der Koerzitivkraft geglühter Kohlenstoffstähle durch die Gleichung (19) befriedigend erklärt werden können. Setzt man in Gleichung (19) die Wanddicke δ nach Gleichung (15) ein, so folgt

$$H_c = 5\frac{\sqrt{A\,K}}{J_s}\frac{a}{d}\alpha^{2/3} = 5\frac{\sqrt{kT_c K}}{J_s d\sqrt{a}}\alpha^{2/3}. \qquad (22)$$

Wenn man von allzu hohen Temperaturen — etwa über 500° C — absieht, bei denen die Teilchendurchmesser d und sogar der Raumanteil α durch Diffusionsvorgänge irreversibel verändert werden können, so sind in Gleichung (22) im wesentlichen nur die Größen K und J_s von der Temperatur abhängig. Die Temperaturgänge $K(T)$ der Kristallenergie und $J_s(T)$ der Sättigungsmagnetisierung sind durch ältere Messungen bekannt. Nach Gleichung (22) ist zu erwarten, daß der früher ebenfalls wiederholt gemessene Temperaturgang $H_c(T)$ mindestens bis etwa 500° C durch die Gleichung

$$H_c(T) = c\frac{\sqrt{K(T)}}{J_s(T)} \qquad (23)$$

wiedergegeben wird, wobei der Faktor

$$c = 5\sqrt{A}\cdot\frac{a}{d}\alpha^{2/3} = 5\sqrt{\frac{kT_c}{a}}\cdot\frac{\alpha^{2/3}}{d}$$

nicht merklich von der Temperatur abhängt. Daß diese Erwartung bei geglühtem Kohlenstoffstahl befriedigend erfüllt ist, konnte in I ausführlich nachgewiesen werden.

An der Brauchbarkeit der Fremdkörpertheorie für die zahlenmäßige Deutung der Koerzitivkraft und der Hysterese magnetisch weicher und harter Werkstoffe kann nach den hier angedeuteten und den in I näher behandelten Befunden nicht mehr gezweifelt werden, wenn auch genauere Prüfungen durch zweckentsprechende besondere Versuchsreihen noch ausstehen. Insbesondere ist es durch die Fremdkörpertheorie zum ersten Male gelungen, Koerzitivkraft und Hystereseverluste des technisch wichtigsten ferromagnetischen Werkstoffes, des sogenannten Dynamobleches aus Siliziumeisen, größenordnungsmäßig auf dessen technisch üblichen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen.

6. Zur Theorie der Anfangspermeabilität

Die reversiblen Wandverschiebungen im Bereich $0 \leqq x < \frac{d}{2}$ unseres Modells nach Fig. 2 (unten) ergeben eine bestimmte Anfangssuszeptibilität $\chi_a = (dJ/dH)_{H\to 0,\,J\to 0}$, für die man auf folgendem Wege zu einer theoretischen Abschätzungsformel gelangt.

Wir nehmen an, daß die Weißschen Bezirke als dünne Lamellen senkrecht zur Verschiebungs-

richtung x (Fig. 2) angeordnet sind und nur ein Teil der vorhandenen Kugelgitterebenen $x = 0$, s, $2s$, $3s$ ... tatsächlich mit 180°- oder 90°-Wänden besetzt ist, so daß wir ähnlich wie bei der Spannungstheorie der reversiblen 180°-Wandverschiebungen[8]) eine Besetzungszahl $\beta = s/h$ einführen müssen. h bedeutet die durchschnittliche Dicke einer Lamelle oder eines Weißschen Bezirkes; die Besetzungszahl β kann also höchstens den Zahlenwert 1 erreichen, wenn alle vorhandenen Kugelgitterebenen im Abstand s mit Wänden besetzt sind ($s = h$). Im allgemeinen wird praktisch $\beta \ll 1$ vorliegen.

Es gilt

$$\chi_a = \left(\frac{dJ/dx}{dH/dx}\right)_{x \to 0} \tag{24}$$

Eine Wandverschiebung um dx ergibt bei dem Modell nach Fig. 2 einen Zuwachs der pauschalen Magnetisierung J um

$$\left.\begin{aligned} dJ &= 2 J_s \cdot \beta \frac{dx}{s} \\ &\text{bei 180°-Wänden } (\vartheta_1 = \pi,\ \vartheta_2 = 0) \\ &\text{oder} \\ dJ &= J_s \cdot \beta \frac{dx}{s} \\ &\text{bei 90°-Wänden } \left(\vartheta_1 = \frac{\pi}{2},\ \vartheta_2 = 0\right). \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Für diese Verschiebung wird nach Gleichung (5), (6), (9) und (16) die Feldstärke

$$\left.\begin{aligned} H = f(x) &= \frac{\gamma_{180°}}{J_s} \pi \frac{x}{s^2} \approx \frac{2\gamma_{90°}}{J_s} \pi \frac{x}{s^2} \\ &= 2\pi \frac{K}{J_s} \frac{x \cdot \delta_{180°}}{s^2} \approx 4\pi \frac{K}{J_s} \frac{x \cdot \delta_{90°}}{s^2} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

benötigt. Aus Gleichung (26) folgt

$$\frac{dH}{dx} = 2\pi \frac{K}{J_s} \frac{\delta_{180°}}{s^2} \approx 4\pi \frac{K}{J_s} \frac{d_{90°}}{s^2},\ \left(0 \leqq x < \frac{d}{2}\right)$$

und mit Gleichung (24) und (25)

$$(\chi_a)_{180°} = \left(\frac{dJ}{dH}\right)_{\substack{H \to 0,\\ J \to 0}} = \frac{\beta J_s^2 s}{\pi K \delta_{180°}} \tag{27}$$

für 180°-Wandverschiebungen und

$$(\chi_a)_{90°} = \frac{\beta J_s^2 s}{4\pi K \delta_{90°}} = \frac{\beta J_s^2 s}{2\pi K \delta_{180°}} \tag{28}$$

für 90°-Wandverschiebungen. Die 180°-Wandverschiebungen liefern also unter sonst gleichen Bedingungen einen doppelt so großen Beitrag zur Anfangssuszeptibilität χ_a wie die 90°-Wandverschiebungen.

Im Zustande der Remanenz J_r sind die 180°-Wandverschiebungen wahrscheinlich weitgehend ausgeschaltet, so daß man dann die reversible Permeabilität

$$\chi_r = \left(\frac{dJ}{dH}\right)_{\substack{H \to 0,\\ J \to J_r}} \approx \frac{\beta \cdot J_s^2 s}{4\pi K \delta_{90°}} \tag{29}$$

erwarten sollte. Die mehr oder weniger größere Anfangssuszeptibilität χ_a kommt durch gleichzeitige 90°- und 180°-Wandverschiebungen zustande, deren Anteile durch Vergleich der gemessenen Suszeptibilitäten χ_a und χ_r grundsätzlich experimentell abgeschätzt werden können. Wenn wir wie oben eine durchschnittliche Besetzungszahl

$$\beta = \beta_{90°} + 2\beta_{180°},\quad (\beta_{90°} \leqq 1,\ \beta_{180°} \leqq 1)$$

definieren, so erhalten wir für die Anfangssuszeptibilität die Abschätzungsformel

$$\chi_a = \frac{\beta J_s^2 s}{2\pi K \delta_{180°}}, \tag{30}$$

die für $\beta_{90°} = 0$ in Gleichung (27) und für $\beta_{180°} = 0$ in Gleichung (28) oder (29) übergeht. Falls alle vorhandenen Kugelgitterebenen $x = 0$, $\pm s$, $\pm 2s$ ... mit 180°-Wänden besetzt wären — was praktisch kaum vorkommen wird — ergäbe sich die höchstmögliche Besetzungszahl $\beta = 2$. Mit Gleichung (18) folgt aus Gleichung (30)

$$\chi_a = \frac{\beta J_s^2}{2\pi K \frac{\delta_{180°}}{d} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}\alpha}} \approx 0{,}13 \frac{\beta \cdot J_s^2}{K \frac{\delta_{180°}}{d} \sqrt[3]{\alpha}}. \tag{31}$$

Die Gleichung (31) liefert den Zahlenwert $\chi_a = (dJ/dH)_{H \to 0,\, J \to 0} = \frac{\mu_a - 1}{4\pi}$ in elektromagnetischen CGS-Einheiten (EME), wenn J_s und K in EME eingesetzt werden. Da im allgemeinen nur Werkstoffe vorliegen, deren relative Anfangspermeabilität μ_a groß gegen 1 ist, folgt für die relative Anfangspermeabilität aus Gleichung (31)

$$\left.\begin{aligned} \mu_a \approx 4\pi\chi_a &= 1{,}6 \frac{\beta J_s^2}{K \frac{\delta_{180°}}{d} \sqrt[3]{\alpha}}, \\ &(\mu_a \gg 1,\ d \gg \delta), \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

wenn J und K ebenfalls in EME gemessen werden. Allerdings sollte die Gleichung (32) streng genommen nur für unser Modell nach Fig. 2 gelten. Für normale technische Werkstoffe müßte Gleichung (32) noch in geeigneter Weise über verschiedene Weißsche Bezirke gemittelt werden. Wegen der durch die Besetzungszahl β gegebenen Unsicherheit und der ohnehin nur größenordnungsmäßigen Bedeutung der Abschätzungsformel (32) lohnt sich eine solche

Mittelung vorläufig nicht. Wir vergleichen darum die aus Gleichung (32) berechneten Anfangspermeabilitäten geglühter Kohlenstoffstähle unmittelbar mit entsprechenden älteren Meßergebnissen.

7. Die Anfangspermeabilität rekristallisierter Kohlenstoffstähle

In Fig. 4 sind gemessene Anfangspermeabilitäten geglühter Kohlenstoffstähle nach Gumlich[12]) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt z in Gew.-Proz. mit doppelt logarithmischem Maßstab eingetragen. Zum Vergleich mit der theoretisch abgeleiteten Gleichung (32) enthält Fig. 4 für die beiden Zahlenwerte $\beta \cdot d/\delta = 2$ und $\beta \cdot d/\delta$

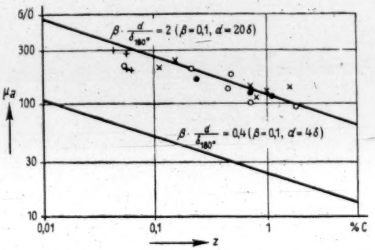

Fig. 4. Gemessene Anfangspermeabilitäten μ_a geglühter Kohlenstoffstähle in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt z in Gew.-Proz. C nach Gumlich[12]). Theoretischer Abfall mit steigendem Kohlenstoffgehalt für $\beta d/\delta = 2$ und $\beta d/\delta = 0{,}4$. β = Besetzungszahl, d = Durchmesser der Fremdstoffteilchen, δ = Wanddicke.

$= 0{,}4$ die nach Gleichung (32) mit den Zahlenwerten $J_s = 1700$ EME und $K = 1{,}4 \cdot 10^5$ erg/cm³ berechneten Geraden $\log \mu_a = f(\log z)$. Dabei wird wie in Abschnitt 5 angenommen, daß der Kohlenstoff in Form von Zementiteinschlüssen vorliegt und daher $\alpha = 0{,}16 \cdot \frac{z}{\text{Proz.}}$ gesetzt werden darf (vgl. I). Man erhält dann nach Gleichung (32)

$$\left.\begin{aligned} \mu_a &\approx 1{,}6 \frac{1700^2}{1{,}4 \cdot 10^5 \sqrt[3]{0{,}16}} \frac{\beta \cdot \frac{d}{\delta_{180°}}}{\sqrt[3]{\frac{z}{\text{Proz.}}}} \frac{\text{G}}{\text{Ö}} \\ &= 60 \frac{\beta \cdot \frac{d}{\delta_{180°}}}{\sqrt[3]{\frac{z}{\text{Proz.}}}} \frac{\text{G}}{\text{Ö}}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

12) E. Gumlich, Wissensch. Abh. phys.-techn. Reichsanst. **4**, 311–334, 1918; vgl. O. v. Auwers in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, „Eisen", Teil A, Berlin 1934, S. 1497.

Bei $z = 1$ Proz. C sollte demnach die Anfangspermeabilität μ_a dieses Werkstoffes etwa 60 G/Ö betragen, wenn der Faktor $\beta \cdot d/\delta_{180°} = 1$ vorliegt. Die in Fig. 4 eingezeichneten Meßergebnisse können im gesamten Kohlenstoffbereich zwischen 0,04 und 2 Proz. C durch Gleichung (33) mit dem Faktor $\beta \cdot d/\delta = 2$ angenähert wiedergegeben werden. Da die Besetzungszahl β bisher nicht sicher unmittelbar gemessen werden kann, ist in diesem Falle der Anfangspermeabilität noch nicht in gleicher Weise wie bei der Koerzitivkraft eine eindeutige Prüfung der Theorie möglich. Wenn wir die berechtigte Annahme machen, daß auch für Fig. 4 größenordnungsmäßig mit dem Teilchendurchmesser $d = 20\,\delta \approx 1\ \mu$m von normalem körnigem Zementit gerechnet werden darf, so würde damit aus den gemessenen Anfangspermeabilitäten nach Fig. 4 eine Besetzungszahl $\beta = 0{,}1$ folgen; d. h. im Durchschnitt müßten von 100 aufeinanderfolgenden Kugelgitterebenen im Abstande s ungefähr 10 mit 90°-Wänden oder 5 mit 180°-Wänden oder 5 bis 10 mit entsprechenden Mischungen beider Wandarten besetzt sein. Mit der Definition $\beta = s/h$ der Besetzungszahl (s. oben) kann man daraus die durchschnittliche Dicke der hier als Lamellen angenommenen Weißschen Bezirke abschätzen. Aus Gleichung (18) erhält man hierfür mit $\alpha = 0{,}16 \frac{z}{\text{Proz.}}$ für Zementitkugeln

$$s = \frac{d}{\sqrt[3]{\frac{6}{\pi} 0{,}16 \frac{z}{\text{Proz.}}}} = \frac{1{,}5\,d}{\sqrt[3]{\frac{z}{\text{Proz.}}}}. \quad (34)$$

Für $d = 20\,\delta_{180°} = 1{,}2\ \mu$m liefert Gleichung (34) bei 1 Proz. C $s = 1{,}8\ \mu$m oder bei 0,1 Proz. C $s = 4\ \mu$m. Mit $\beta = 0{,}1$ bis 0,05 folgt daraus die durchschnittliche Dicke

$$h = \frac{s}{\beta} = 20 \ldots 80\ \mu\text{m}$$

eines Weißschen Bezirkes. Diese Größenordnung liegt in dem Bereich 4 ... 500 μm der an Einkristallen aus Siliziumeisen gemessenen Abstände der sogenannten Bitterschen Streifen, in denen man bekanntlich Spuren der Weißschen Elementarbezirke vermutet[13]). Es wird sich daher lohnen, die hier nur angedeuteten Zusammenhänge künftig unter Heranziehung von licht- und übermikroskopischen Schliffaufnahmen und mit Beobachtung der Bitterschen Streifen an denselben Werkstoffproben für Koerzitivkraft und Anfangspermeabilität planmäßig zu untersuchen. Sollte sich dabei ergeben, daß unsere Voraussetzung lamellenförmiger Weißscher Be-

13) Vgl. z. B. Fußnote 5: S. 332.

zirke, für die gewisse Gründe sprechen, im allgemeinen nicht zutrifft, so könnten die hier abgeleiteten Gleichungen sinngemäß durch einen etwas abgeänderten Zahlenfaktor berichtigt werden.

Nach der Theorie wäre zu erwarten, daß die Temperaturabhängigkeit der Anfangspermeabilität des technischen Eisens ebenso wie die der Koerzitivkraft auf die gemessenen Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Kristallenergie K zurückgeführt werden kann. Allerdings ist diese Deutung weniger zwingend als bei der Koerzitivkraft, weil die Besetzungszahl β schon in dem Temperaturbereich ($< 500°$ C) merkliche Änderungen erleiden könnte, in dem die Größen d und α noch kaum durch Diffusionsvorgänge beeinflußt werden.

Mit Gleichung (15) folgt aus Gleichung (32)

$$\left.\begin{aligned} \mu_a \approx 1{,}6\,\frac{\beta J_s^2}{\sqrt{AK}\,\frac{a}{d}\sqrt[3]{\alpha}} = 1{,}6\,\frac{\beta J_s^2 \cdot d\sqrt{a}}{\sqrt{kT_c K}\,\sqrt[3]{\alpha}}, \\ (d \gg \delta!)\,. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Solange nur die Größen J_s und K merklich von der Temperatur abhängen, ist für $d \gg \delta$ nach Gleichung (35) zu erwarten, daß der Temperaturgang der Anfangspermeabilität μ_a durch

$$\mu_a\,(T) = c \cdot \frac{J_s^2(T)}{\sqrt{K\,(T)}} \quad (36)$$

wiedergegeben wird. Dabei stellt

$$c = \frac{1{,}6\,\beta}{\sqrt{A}\,\frac{a}{d}\sqrt[3]{\alpha}} = \frac{1{,}6\,\beta d\sqrt{a}}{\sqrt{kT_c}\cdot\sqrt[3]{\alpha}}$$

einen nahezu temperaturunabhängigen Faktor dar.

Zum Vergleich mit der Theorie zeigt Fig. 6 den nach Fig. 5[14]) berechneten Verlauf von $c \cdot J_s^2/\sqrt{K} = f(T)$ mit passend gewähltem Faktor c sowie verschiedene bekannte Meßreihen über die Anfangspermeabilität technischer Eisensorten in Abhängigkeit von der Temperatur[15]). Allerdings beruhen lediglich die mit ▲ und + eingetragenen Meßpunkte auf einer sauberen Bestimmung der Anfangspermeabilität, während die übrigen Punkte nur Permeabilitäten bei mehr oder weniger schwachem Feld (0,3 Ö ○, 0,08 Ö ×, 0,03 Ö ●) darstellen. Daher darf aus dem Vergleich in Fig. 6 vorläufig nur geschlossen werden, daß der Temperaturgang von μ_a mindestens im Bereich −200 bis +200° C durch Gleichung (36) größenordnungsmäßig richtig erklärt wird. Bei höheren Temperaturen bis etwa 600° C scheinen die in Fig. 6 eingetragenen älteren Befunde zwar die Theorie zu stützen; wegen der erheblichen Streuungen wäre jedoch eine spätere genauere

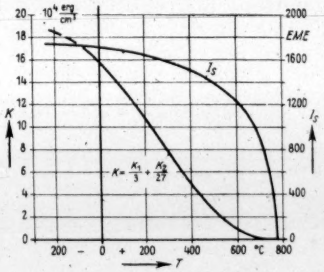

Fig. 5. Gemessene Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Kristallenergie K von Eisen nach[14]). K_1, K_2 = Anisotropiekonstanten (vgl. Fußnote 5, S. 112 ff.).

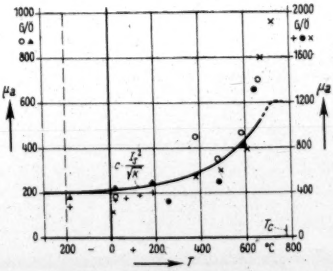

Fig. 6. Zum Vergleich der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Anfangspermeabilität μ_a verschiedener geglühter Kohlenstoffstähle[15]) mit dem theoretisch erwarteten Temperaturgang (———) proportional zu $J_s^2/\sqrt{K}$ (s. Fig. 5).

Untersuchung darüber erwünscht, ob der Temperaturgang der Anfangspermeabilität technischen Eisens bis etwa 500 oder höchstens 600° C durch Gleichung (36) wirklich befriedigend gedeutet wird.

Der bekannte hohe Spitzenwert der Anfangspermeabilität des Eisens oberhalb 700° C[15]) kann offensichtlich mit Gleichung (36) nicht erklärt werden, sondern beruht vielleicht auf besonderen, bisher nicht klar erkannten physikalischen Ursachen. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß die Fremdkörpertheorie auch für diesen

14) Vgl. z. B. R. M. Bozorth, Journ. Applied Phys. **8**, 575, 1937, Fig. 19.

15) J. A. Ewing, Magnetische Induktion, Verlag Springer, Berlin 1892, S. 164, Fig. 78 (○), S. 163 (×), R. L. Wills, Phil. Mag. **50**, 6, 1900 (●); H. Schulze, Wissensch. Veröffentl. Siemens-Werke **17**, 64/65, 1938, Bild 6–8 (▲, +); vgl. O. v. Auwers in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, „Eisen" Teil A, Berlin 1934, S. 1479.

Spitzenwert eine befriedigende Deutung liefert. Bei der Annäherung an die Curie-Temperatur wächst nämlich die Wanddicke δ wegen des Abfalles der Kristallenergie K so stark an, daß in vielen Fällen ein Übergang vom Zustande $d \gg \delta$ zu $d \approx \delta$ und $d \ll \delta$ stattfinden wird. Die Theorie ergibt dann in Übereinstimmung mit den Messungen einen wesentlich steileren Anstieg der Anfangspermeabilität mit der Temperatur als den nach Gleichung (36) berechneten. Es würde hier jedoch zu weit führen, wenn auf diese Zusammenhänge, die später an anderer Stelle ausführlich dargestellt werden sollen, näher eingegangen würde.

Das Beispiel der geglühten Kohlenstoffstähle mit erheblichem Kohlenstoffgehalt wurde hier zum Vergleich mit der Theorie besonders deshalb herangezogen, weil man bei diesem Werkstoff offensichtlich den Einfluß der reversiblen Wandverschiebungen im Sinne der Spannungstheorie gegenüber den Wirkungen nach der Fremdkörpertheorie weitgehend vernachlässigen darf. Die Spannungstheorie liefert für die relative Anfangspermeabilität die bekannte Abschätzungsformel

$$\mu_a \approx 4\pi \frac{2}{9} \frac{J_s^2}{\lambda_s \sigma_i}, \quad (\mu_a \gg 1) \tag{37}$$

in CGS-Einheiten[16]). $\lambda_s = (\Delta l/l)_s$ bedeutet — wie oben — die Sättigungsmagnetostriktion, σ_i einen Mittelwert der inneren mechanischen Spannungen (Eigenspannungen) des Werkstoffes, die insbesondere durch plastische Verformung ohne nachfolgende Erholung oder Rekristallisation entstehen. Der Vergleich von Gleichung (37) mit (32) zeigt, daß die Wandhemmungen im Sinne der Fremdkörpertheorie die Anfangspermeabilität zahlenmäßig ungefähr ebenso begrenzen wie die Energiedichte

$$\left.\begin{aligned} &\frac{3}{2}\lambda_s \sigma_i = 2{,}6 \frac{\sqrt[3]{\alpha}}{\beta} K \frac{\delta_{180°}}{d} = 2{,}6 \frac{\sqrt[3]{\alpha}}{\beta} \sqrt{AK} \cdot \frac{a}{d} \\ &\text{oder die daraus folgende Spannungsgröße} \\ &\sigma_i = 1{,}7 \cdot \frac{\sqrt[3]{\alpha}}{\beta} \cdot \frac{K}{\lambda_s} \cdot \frac{\delta_{180°}}{d} = 1{,}7 \cdot \frac{\sqrt[3]{\alpha}}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{AK}}{\lambda_s} \cdot \frac{a}{d} \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Solange die geglühten Kohlenstoffstähle nicht infolge einer starken plastischen Verformung hohe Eisenspannungen σ_i aufweisen, gilt bei ihnen im allgemeinen

$$\sigma_i \ll 1{,}7 \frac{\sqrt[3]{\alpha}}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{AK}}{\lambda_s} \cdot \frac{a}{d}, \tag{39}$$

so daß die Anfangspermeabilität im wesentlichen nur durch die Wandhemmungen im Sinne der hier abgeleiteten Fremdkörpertheorie bestimmt wird. Erst bei sehr geringen Verunreinigungen oder bei anderen Werkstoffen mit besonders kleiner Kristallenergie K (z. B. gewissen Eisennickellegierungen) wird die Anfangspermeabilität auch bei verhältnismäßig schwachen Eigenspannungen überwiegend durch die Wandhemmungen im Sinne der Spannungstheorie beeinflußt. Um die in Fig. 4 enthaltenen Meßergebnisse in der Größenordnung $\mu_a = 100$ G/Ö durch die Abschätzungsformel Gleichung (37) der Spannungstheorie zu erklären, müßte man bei diesen geglühten Kohlenstoffstählen Eigenspannungen in der Größenordnung

$$\sigma_i = 4\pi \frac{2}{9} \frac{1700^2}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 100} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

$$= 4 \cdot 10^9 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 40 \text{ kg/mm}^2$$

annehmen, was zweifellos nicht der Wirklichkeit entsprechen würde.

Durch die neue Theorie wird daher auch zwanglos die bekannte, bisher nicht richtig gedeutete Erfahrung erklärt, daß bei Eisen erst nach ungewöhnlich weitgehender Reinigung die theoretische Höchstgrenze der Anfangspermeabilität ($\mu_a \approx 10000$ G/Ö) erreicht wird, die in bekannter Weise mit Gleichung (37) aus den Mindestspannungen $(\sigma_i)_{\min} \approx \lambda_s \cdot E$ (E = Elastizitätsmodul) abgeschätzt werden kann, während bei anderen Werkstoffen mit erheblich kleinerer Kristallenergie K hierfür keine ungewöhnliche Reinigungsbehandlung erforderlich ist[16], [17]).

Die hohe Anfangspermeabilität von Permalloy (78,5 Proz. *Ni*, 21,5 Proz. *Fe*) kommt offenbar dadurch zustande, daß bei dieser Legierung sowohl die Magnetostriktion λ_s als auch die Kristallenergie K besonders klein sind. Schon bevor der Einfluß der Kristallenergie auf die Anfangspermeabilität durch die neue Fremdkörpertheorie physikalisch verständlich wurde, war es aufgefallen[18]), daß der Höchstwert der Anfangspermeabilität in der Legierungsreihe Eisen-Nickel bei einem Nickelgehalt auftritt (78,5 Proz.), der zwischen den beiden Zusammensetzungen liegt, bei denen der kristallographisch gemittelte Betrag der Magnetostriktion λ_s ein Minimum durchläuft (82 Proz. *Ni*) und die

16) M. Kersten, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 667, 1931 (im Anschluß an R. Becker, Zeitschr. f. Phys. **62**, 267, 1930).

17) Vgl. M. Kersten, Elektrotechn. Zeitschr. **60**, 532/533, 1939.

18) J. L. Snoek, Nature **137**, 493, 1936.

Kristallenergie K verschwindet (65 ... 76 Proz. *Ni* je nach dem Grade der Überstruktur). Es wird an anderer Stelle gezeigt werden, daß auch der bekannte Einfluß der Überstruktur auf die Anfangspermeabilität dieser Eisen-Nickel-Legierungen im Rahmen der neuen Theorie auf die bekannte Änderung der Kristallenergie K durch Überstruktur zurückgeführt werden kann[19]). Entsprechendes gilt für die Koerzitivkraft dieser Legierungen.

Auf diese Ergebnisse der Fremdkörpertheorie, auf die hier nur kurz hingewiesen wurde, und auf weitere Ergebnisse soll demnächst in besonderen Mitteilungen ausführlich eingegangen werden[20]). Dabei wird auch entsprechend der Darstellung in I die Anfangspermeabilität für den Fall feinkörniger Verunreinigungen ($d \ll \delta$ und $d \approx \delta$) behandelt werden, während die vorliegende Arbeit im Hinblick auf das Beispiel des körnigen Zementits mit großem Teilchendurchmesser zunächst auf den Fall $d \gg \delta$ beschränkt ist. Auch die praktisch wichtigen gleichzeitigen Wirkungen im Sinne der Spannungs- und der Fremdkörpertheorie, die noch ausführlicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen bedürfen, sollen in späteren Mitteilungen genauer berücksichtigt werden.

Die neue Theorie der Koerzitivkraft wird voraussichtlich nicht nur zur Deutung der technischen Magnetisierungsvorgänge herangezogen werden, sondern auch für die allgemeine Metallforschung als Weg zu einer magnetischen Analyse submikroskopischer Ausscheidungsvorgänge Bedeutung gewinnen. Wenn dieser Weg zu einer brauchbaren Abschätzung der Teilchengröße führt, würde dies eine wertvolle Ergänzung zu den besonders von W. Gerlach entwickelten magnetischen Verfahren zur Analyse feindisperser Ausscheidungen[21]) darstellen.

19) Vgl. J. L. Snoek, Physica **8**, 344, 1941.

20) Anmerkung bei der Korrektur: Herrn Prof. Dr. W. Köster (Stuttgart) verdanke ich den Hinweis auf seine vor Kenntnis der Fremdkörpertheorie gewonnenen Meßergebnisse über den Temperaturgang des sogenannten ΔE-Effektes des Elastizitätsmoduls von Nickel (zur Zeit im Druck), die sich als eine weitere Stütze der hier beschriebenen Theorie erwiesen haben. Der gemessene Temperaturgang verläuft nämlich entsprechend der Gleichung (38 b) proportional dem Temperaturgang von $\sqrt{K}/\lambda_s$, solange der Temperaturbereich, in dem die reversiblen Wandverschiebungen im Sinne der Fremdkörpertheorie gehemmt werden [Bedingung (39)!], nicht überschritten wird.

21) W. Gerlach in „Probleme der technischen Magnetisierungskurve" (Herausgeber R. Becker), Springer-Verlag, Berlin 1938, S. 141; Zeitschr. f. Metallkunde **29**, 124, 1937.

8. Zusammenfassung

Nach bekannten Versuchsergebnissen besteht der Barkhausen-Sprung, der Elementarvorgang der ferromagnetischen Hysterese, in einer irreversiblen Verschiebung der Grenzschichten („Wände") zwischen benachbarten spontan magnetisierten Weißschen Bezirken. Diese Verschiebung erfordert jeweils eine bestimmte meßbare Mindestfeldstärke, die Grenzfeldstärke H_0, deren Mittelwert für die verschiedenen Weißschen Bezirke ungefähr mit der Koerzitivkraft H_c übereinstimmt. Die bekannte Theorie der Koerzitivkraft, die sogenannte Spannungstheorie, ergibt eine zahlenmäßige Abschätzung der Grenzfeldstärke, wenn die Schwankungen der Oberflächenspannung (Wandenergie) γ der erwähnten Grenzschichten infolge örtlicher Änderungen der Eigenspannungen in Rechnung gesetzt werden. Die entsprechende Spannungstheorie der Anfangspermeabilität behandelt die reversiblen Wandverschiebungen vor dem Auslösen der Barkhausen-Sprünge.

Die in der vorliegenden Mitteilung kurz erläuterte neue Theorie der Hysterese und der Anfangspermeabilität schränkt den Anwendungsbereich der Spannungstheorie erheblich ein. Sie geht von der bisher nicht genügend beachteten Erkenntnis aus[22]), daß die in allen ferromagnetischen Stoffen zufällig vorhandenen oder — bei Dauermagneten — absichtlich erzeugten heterogenen Verunreinigungen auch ohne irgendwelche Eigenspannungen als energetisch bevorzugte Haftstellen für die Wände zwischen Weißschen Bezirken wirken. Der Vorgang entspricht dem Verhalten einer Seifenblasenhaut, deren Oberflächenenergie γF dadurch vermindert wird, daß die Haut möglichst viele feste Fremdkörper in sich einschließt, die Löcher in der Haut bilden und dadurch deren Fläche F verkleinern. Zum Verschieben der Wände aus solchen stabilen Gleichgewichtslagen ist ein endliches Feld $\mathfrak{H}$ erforderlich.

Auf dieser Grundlage wird eine zahlenmäßige Deutung der Koerzitivkraft und der Anfangspermeabilität gewonnen, die magnetisch weiche und harte Werkstoffe umfaßt und in vielen, auch technisch wichtigen Fällen zum ersten Male mindestens größenordnungsmäßig eine befriedigende Erklärung der gemessenen Koerzitivkräfte und Anfangspermeabilitäten liefert. Dabei werden diese Größen insbesondere auf die kristallographische Anisotropie der Magnetisierungsarbeit (Kristallenergie K) und auf den Durchmesser d und den Raumanteil α der heterogen

22) Vgl. I; Hinweise auf diesbezügliche ältere Bemerkungen von W. Schottky und von R. Becker.

ausgeschiedenen Fremdstoffteilchen zurückgeführt. Als Zahlenbeispiele werden bekannte Meßergebnisse an geglühten Kohlenstoffstählen für den Vergleich mit der Theorie herangezogen. Die gemessenen Temperaturgänge der Koerzitivkraft und der Anfangspermeabilität dieser Werkstoffe werden im Rahmen der neuen Theorie auf die bekannten Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung J_s und der Kristallenergie K zurückgeführt.

Berlin-Siemensstadt, im September 1942.

(Eingegangen 21. Oktober 1942)

Zur Hedvallschen Störstellenwanderung

Ein Versuch zur quantenmechanischen Begründung der Oberflächenaktivität fester Körper

Von F. Möglich und R. Rompe

Soeben haben Riehl und Zimmer[1]) in einer kurzen Mitteilung an die Naturwissenschaften auf eine Gruppe von Arbeiten von Hedvall[2]) hingewiesen und die von diesem eingeführte „Störstellenwanderung" als eine neue und wesentliche Möglichkeit der Energieausbreitung in festen Körpern und Molekülkomplexen zur Diskussion gestellt. Es handelt sich bei den Hedvallschen Beobachtungen um Oberflächenreaktionen, deren Wesen in einer sehr beträchtlichen Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit liegt. Insbesondere ist diese Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit so beträchtlich, daß sie keineswegs durch thermische Effekte an der Oberfläche des festen Stoffes gedeutet werden kann. Es werden vielmehr für die benötigte Aktivierung der Reaktion Energien an der Oberfläche frei gemacht, die erheblich größer sind als die thermodynamisch verfügbaren, und diese Tatsache wird von Hedvall so gedeutet, daß potentielle Energie aus dem Innern des Festkörpers laufend an seine Oberflächen transportiert und dort zur Aktivierung der betreffenden Reaktion verbraucht wird. Man kann sich natürlich sogleich die Frage vorlegen, ob diese erforderliche, dem Festkörper entziehbare Energie nun unbedingt mit Strukturstörungen in Verbindung gebracht werden muß; wir wollen aber in eine Diskussion dieser Frage nicht eintreten. Allerdings möchten wir in der nach Hedvall notwendigen Wanderung der Energie an die Oberflächen eines Festkörpers nicht unbedingt einen neuen Energiewanderungsmechanismus sehen, sondern die Frage umgekehrt stellen, ob nicht Energiewanderungen im Sinne Hedvalls bereits durch die bisher erkannten Energiewanderungsmechanismen erklärt werden können. Diese Frage möchten wir unter Vorwegnahme der Ergebnisse dieser Arbeit bejahen und geben der Überzeugung Ausdruck, daß die von den Verfassern gemeinsam mit Timofeeff-Ressovsky[3]) systematisch beschriebenen verschiedenen Energiewanderungsmechanismen zur Erklärung der Hedvallschen Probleme voll ausreichend sein werden.

In dieser Arbeit möchten wir jedenfalls den Nachweis führen, daß der in der genannten Zusammenfassung als elektronische Energieleitung bezeichnete Vorgang hinreicht, um eine Erklärung zu geben und daß man im Anschluß daran auch einen möglicherweise realisierten Prozeß angeben kann, durch den eine in Störatomen oder Termen im Innern des Festkörpers angehäufte Energie durch den gleichen Wanderungsprozeß an die Oberfläche gelangt. Hiermit würde dann ein Vorgang erklärt sein, bei dem ein im Innern des Festkörpers vorhandenes Aktivitätspotential abgebaut wird zugunsten eines höheren energetischen Zustandes der Oberfläche, an der eine gewisse Reaktion stattfindet.

Wenn man an die theoretische Deutung eines so umfangreichen, schwierigen und teilweise auch dazu noch widerspruchsvollen Gebietes herangeht, so wird man sich wohl davor hüten müssen, alle Reaktionen, an denen Oberflächen fester Körper beteiligt sind, nach dem gleichen Schema behandeln zu wollen. Wird die These von Hedvall zugegeben, daß die Aktivierungsenergie aus dem Innern einer festen Substanz an die Oberfläche wandern muß, so ist damit eine solche Vielfältigkeit der Mechanismen möglich, daß bei einem Versuch der theoretischen Deutung mit äußerster Vorsicht vorzugehen ist. Bereits Hedvall und Cohn[4]) haben auf die große Zahl der Möglichkeiten hingewiesen. Insbesondere betonen sie auch schon die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer Wanderung der Aktivierungsenergie unter Benutzung der elektronischen Leitfähigkeit.

Übrigens entspricht die Vielfalt der theoretischen Möglichkeiten durchaus der Vielgestalt der experimentellen Befunde, und es wird damit erwiesen — was man von allem Anfang an in Erinnerung halten sollte —, daß es eine einzige

1) N. Riehl und K. G. Zimmer, Naturwiss. **30**, 708, 1942.
2) J. A. Hedvall, Forschungen u. Fortschritte **17**, 322, 1941; Angew. Chemie **54**, 505, 1941.
3) F. Möglich, R. Rompe und N. W. Timofeeff-Ressovsky, Naturwiss. **30**, 409, 1942.
4) J. A. Hedvall und G. Cohn, Kolloid-Zeitschrift **88**, 224, 1939.

theoretische Patentlösung für dieses komplexe Gebiet nicht geben kann. So ist es ja auch offensichtlich, daß Oberflächenreaktionen, die schon in kurzen Zeiten bemerkbar sind und bei relativ tiefen Temperaturen ablaufen, wohl nicht überzeugend auf eine Diffusionswanderung von Fremdatomen zurückgeführt werden können. Andererseits sind Reaktionen bekannt, die mit wachsender Temperatur sehr plötzlich ansteigen und zwar gerade in Gebieten, in denen beim Grundgitter des festen, an der Reaktion beteiligten Körpers Auflockerungen irgendwelcher Art stattfinden; bei derartigen Reaktionen dürfte man dann wohl mit Recht die inneren Diffusions- und Platzwechselprozesse zur Erklärung heranziehen.

Eine wesentliche Erschwerung bei der Deutung dieser interessanten Phänomene ist in der Tatsache zu suchen, daß unsere Kenntnis vom Aufbau der festen Körper noch äußerst mangelhaft ist. Unter diesen Umständen erscheint es angebracht, zunächst einmal theoretische Deutungsversuche an solchen Reaktionen vorzunehmen, bei denen ein in seinem Aufbau möglichst gut bekannter Festkörper beteiligt ist. Substanzen dieser Art sind die als Luminophore bekannten Verbindungen Zinksulfid und Kadmiumsulfid sowie die Mischkristalle dieser beiden[4a]).

Gerade an solchen Substanzen sind photoelektrische Adsorptionserscheinungen beobachtet worden, die zu einer theoretischen Deutung herausfordern. So gelang es Hedvall und Mitarbeitern[3])[4]), zu zeigen, daß die in einem bestimmten Zeitintervall adsorbierte Menge gewisser Farbstoffe an ZnS beträchtlich wächst, wenn dieser Adsorptionsprozeß bei Bestrahlung verläuft. Ja, es geht aus seinen Untersuchungen anscheinend hervor, daß auch der Einbau von Fremdatomen bei diesem Prozeß eine entscheidende Rolle spielt. Es zeigt sich nämlich, daß ein mit Cu aktiviertes Zinksulfid unter sonst gleichen Bedingungen mehr als dreimal soviel Farbstoff adsorbieren kann (und zwar bereits im Dunkeln) als ZnS, das mit Ag aktiviert ist. Leider fehlt hierbei jede Angabe darüber, ob die Zahl der beiden Aktivatoren bei den benutzten Zinksulfiden die gleiche war oder nicht, so daß man nicht entscheiden kann, ob nur die Zahl der Aktivatoren oder auch ihre spezielle Art eine Rolle spielen. An sich sollte man erwarten, daß beides der Fall ist.

Schließlich sei daran erinnert, daß Zinksulfid in feuchter Atmosphäre die Tendenz zeigt, metallisches Zink auszuscheiden, wenn man das Zinksulfid ultraviolett bestrahlt. Auch dies ist offenbar die Folge einer Oberflächenreaktion, denn es läßt sich zeigen, daß die Abscheidung von Zink an die Existenz von Wasserdampf in Berührung mit der Oberfläche des ZnS gebunden ist. Bei diesem Vorgang weiß man sogar, daß sein Ablauf an eine Einstrahlung in das Grundgitter ($\lambda < 3365$ Å) geknüpft ist.

Neuerdings ist, ebenfalls von Hedvall und Mitarbeitern, nachgewiesen worden, daß Kadmiumsulfid und auch Quecksilbersulfid ähnliche Eigenschaften zeigen. Bei CdS wird in bezug auf Phenolphthalein die Adsorptionsfähigkeit bei Bestrahlung gegenüber der im Dunkeln herabgesetzt, während bei HgS in bezug auf das gleiche Adsorbens das Gegenteil der Fall ist. Auch ließ sich zeigen, daß bei CdS der Schwefelüberschuß entscheidend ist, denn CdS, dem durch chemische Einwirkung Schwefel entzogen wird, zeigt (ebenso übrigens wie chemisch reines CdS von Auer) weder im Dunkeln noch bei Bestrahlung die Fähigkeit, Phenolphthalein zu adsorbieren.

Übrigens stehen für die Deutung der hier ins Auge gefaßten Effekte leider bei weitem nicht alle Daten zur Verfügung, die an sich bei etwas detaillierterer experimenteller Arbeit zu gewinnen wären. In diesem Zusammenhang möchten wir noch auf die Tatsache aufmerksam machen, daß bei Adsorptionsversuchen im Dunkeln mit Luminophoren sehr auf die aufgespeicherte Lichtsumme geachtet werden muß. Zwei völlig gleichartige Phosphore, mit gleichem Aktivatorgehalt usw., könnten sich bei Adsorptionsversuchen im Dunkeln völlig verschieden verhalten, je nach der Größe der in ihnen aufgespeicherten Lichtsumme. Es ist z. B. nicht von der Hand zu weisen, daß die so erheblich verschiedene Adsorptionsfähigkeit der von Hedvall benutzten $ZnS \cdot Cu$ und $ZnS \cdot Ag$ nur daher rührt, daß beide Luminophore verschieden große Lichtmengen gespeichert hatten. Man kann also nur solche Luminophore miteinander vergleichen, bei denen vor Beginn des Experimentes die gespeicherte Lichtsumme restlos ausgetrieben worden ist oder ihren größten Wert besitzt.

Bei Berücksichtigung des über Adsorption von organischen Substanzen an Luminophoren vom Typus ZnS vorliegenden Materials kann man demnach noch nicht mit Sicherheit behaupten, daß die Prozesse bei ZnS, CdS und HgS alle nach dem gleichen Schema verlaufen, obgleich wir es für wahrscheinlich halten. Ebensowenig können wir mit Sicherheit sagen, daß auch die Zinkabscheidung bei bestrahltem ZnS nach dem gleichen Schema erfolgt, wenn wir auch das letztere ebenfalls vermuten. Der

4a) Vgl. hierzu z. B. N. Riehl, Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, Berlin 1941. K. Birus, Erg. d. exakt. Naturwiss. **20**, 183, 1941.

letztgenannte Prozeß scheint auch der einzige zu sein, dessen Abhängigkeit von der Frequenz der benutzten Strahlung untersucht worden ist.

Unser Deutungsversuch bezieht sich auf den Kristall, der an der Reaktion beteiligt ist, und auf seine Oberfläche. Wir müssen darauf verzichten, anzugeben, wie im einzelnen eine adsorptive Bindung zwischen dem Molekül und der *ZnS*-Oberfläche zustande kommt. Wir unternehmen es lediglich, zu zeigen, daß durch die Einstrahlung die Oberfläche des Kristalles energetisch so verändert wird, daß auf ihr sehr erhebliche Energiebeträge frei zur Verfügung stehen, solange die Einstrahlung dauert. Dabei wird angenommen, daß die Absorption der Energie nicht an der Oberfläche erfolgt, sondern daß dieser Prozeß ein Volumenprozeß ist, der sich in einem Gebiet von einigen tausend Angström unter der Oberfläche des Kristalles abspielt. Die Vermittlung zwischen diesem Volumengebiet, das zuerst die Energie der Strahlung aufnimmt, und der Oberfläche, auf der die Energie frei zur Verfügung gestellt wird, erfolgt durch einen Energiewanderungsprozeß, wie er bei Phosphoren bekannt ist.

Wir beschreiben zunächst den energetischen Zustand der Oberfläche eines Kristalles. Daß die Oberfläche eines Kristalles ein Sonderdasein führt, ist bereits seit langem bekannt, nur ist diese Tatsache bisher kaum zur Erklärung physikalischer Erscheinungen herangezogen worden. Die energetische Singularität der Oberfläche hat man zumeist vernachlässigen können, weil bisher stets solche Vorgänge interessierten, die sich innerhalb des Kristalles abspielten, also Volumeneffekte waren. Sie lassen sich so beschreiben, als ob der Kristall unendlich ausgedehnt ist. Für einen unendlich ausgedehnten Kristall ist das Spektrum der Elektronen ein Bänderspektrum, wie schon häufig beschrieben wurde[5]). Dieses Spektrum kommt dadurch zustande, daß von den Elektroneneigenfunktionen des Kristalls Periodizität verlangt wird, die durch die Periodizität des Gitters vorgeschrieben ist. Berücksichtigt man die Oberfläche eines Kristalles, so kann man die Periodizitätseigenschaft der Eigenfunktionen der Elektronen nicht mehr verlangen, sondern nur noch das Endlichbleiben dieser Funktionen im ganzen Raum[6]). Auch müssen die Eigenfunktionen der Elektronen so beschaffen sein, daß sie außerhalb des Kristalles in geringer Entfernung vom Kristall bereits praktisch Null sind. Durch diese neuen Grenzbedingungen ändert sich das Spektrum in charakteristischer Weise, und es treten zu den Energietermen der Bänder, die sich nur unwesentlich modifizieren, noch neue Terme hinzu, die wir als Oberflächenterme bezeichnen.

Diese Terme liegen energetisch teilweise in den verbotenen Zonen zwischen den Bändern. Ihre energetische Abspaltung von den Bändern hängt von der Größe der Gitterkonstanten ab und von der energetischen Lage des Termes selbst. Bei sehr tiefliegenden Termen ist sie unbedeutend (im Röntgengebiet), bei den Valenzbändern kann sie wohl größenordnungsmäßig $^1/_2$–1 Volt erreichen. Die Zahl dieser Terme verhält sich zu der Zahl der Terme in den Bändern wie die Zahl der Atome in der Oberfläche zur Zahl der Atome in Volumen, ist also beträchtlich. Uns interessieren hier hauptsächlich diejenigen Oberflächenterme, die in der verbotenen Zone zwischen dem höchsten voll besetzten Band eines Isolators (Valenzband) und dem nächsten unbesetzten Band desselben (Leitfähigkeitsband) sich befinden. Es ist selbstverständlich, daß die vom besetzten Band abgespaltenen Terme selbst besetzt sind, die vom unbesetzten unbesetzt. Auf die Bedeutung dieser Terme für die Kristallphosphore hat übrigens Birus schon ausführlich hingewiesen. Es ist ziemlich sicher, daß ein großer Teil der sogenannten Anlagerungsstellen[7]) derartige Oberflächenterme darstellt, die natürlich nicht nur von äußeren, sondern auch von „inneren" Oberflächen herrühren können, als welche auch bestimmte Gruppen von Störungen angesehen werden können. Diese Terme haben außerdem noch die Eigentümlichkeit, daß ihnen eine räumliche Lokalisierung der Elektronen unmittelbar an der Oberfläche entspricht[8]). Denn bekanntlich ist zum Aufbau eines regulären Kristalls die Berücksichtigung der Wechselwirkung bis zum dritten oder fünften Nachbarn vollauf ausreichend, so daß die Einwirkung der Oberfläche auf die Termstruktur des Festkörpers im Abstand von wenigen Atomlagen von der Oberfläche aus gerechnet als abgeklungen angesehen werden kann. Diese Terme sind trotz ihrer von den Bändern abweichenden energetischen Lage als durchaus im thermischen Gleichgewicht mit dem Aufbau des Kristalls anzusehen und verschwinden auch keineswegs in noch so langen Zeiten, bei noch so kleinen Temperaturen, sondern sind eben durch den geometrischen Aufbau eines endlich-abgeschlossenen Kristalls bestimmt.

Diese Oberflächenterme, die zu den makroskopischen Oberflächen eines festen Körpers gehören, beeinflussen nun in entscheidender Weise die Oberflächenreaktionsfähigkeit des festen

5) F. Möglich und R. Rompe, Naturwiss. **29**, 105, 1941.

6) Vgl. A. W. Maue, Zeitschr. f. Phys. **94**, 717, 1935; W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317, 1939.

7) K. Birus, Erg. d. exakt. Naturwiss. **20**, 183 bis 267, 1941.

8) A. W. Maue, l. c.

Körpers[9]). Sind die Oberflächenterme in der Nähe des freien Energiebandes frei und die Terme in der Nähe des Valenzbandes besetzt (und dies ist der Normalfall bei einem festen Körper), so kann offenbar Energie von der Oberfläche zwar aufgenommen, aber nicht abgegeben werden. Es ist daher die Energie, die zur Aktivierung eines Oberflächenvorganges zur Verfügung steht, exakt Null. Auch wenn nicht nur die Terme am Rande des Valenzbandes voll besetzt sind, sondern darüber hinaus einige Terme am unteren Rande des Leitfähigkeitsbandes, wäre zwar die Oberfläche in einem energetisch höheren Zustande als bei dem vorher beschriebenen Zustande, aber diese Energie wäre nicht verfügbar, da wegen des Pauli-Verbotes ein Übergang der Elektronen in die unteren Oberflächenterme nicht möglich ist. Erst der Zustand der Oberfläche kann zu Zwecken der Reaktionsauslösung Energie bereitstellen, bei dem sowohl

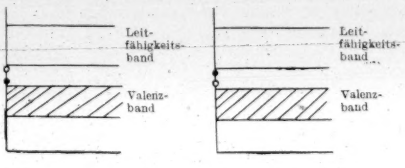

Fig. 1. Fall a stellt Oberflächenterme in normaler Besetzung dar. ○ leerer Oberflächenterm, ● besetzter Oberflächenterm. Fall b stellt mit gleicher Bezeichnung den Fall erhöhter Oberflächenaktivität dar.

einige Elektronen in den Termen unterhalb des Leitfähigkeitsbandes vorhanden sind als auch gleichzeitig einige Elektronen in den Termen oberhalb des Valenzbandes fehlen[10]). Nur dann würde das chemische Potential für eine Oberflächenreaktion von Null verschieden sein (Fig. 1).

9) Auf die Bedeutung der Oberflächenterme zur Erklärung normaler Adsorptionserscheinungen haben bereits W. E. Pollard (Phys. Rev. (II) **56**, 324, 1939) und E. T. Goodwin (Proc. Cambr. Phil. Soc. **35**, 474, 1939) hingewiesen.

10) Die von uns ins Auge gefaßte Besetzungsverteilung der Oberflächenterme dürfte nicht immer realisiert sein. Dem entspricht, daß auch nicht alle festen Substanzen Aktivitätseigenschaften zeigen. Auch ist die Möglichkeit der Realisierung einer solchen Anordnung der Oberflächenterme erst gesichert, wenn wir nicht eine ebene Grenzfläche allein annehmen, sondern Kristalle endlichen Inhaltes. So wird die Annahme nahe gelegt, daß selbst Einkristalle aus kleinen Blöcken aufgebaut sind. Derartige „Mosaikblöcke" werden seit langem als die eigentlichen Bausteine größerer Festkörper angesehen (vgl. A. Smekal, Handbuch der Physik XXIV, 2, S. 795ff.). Ihre Ausdehnung dürfte etwa 1000 Atomlagen betragen.

Nun müssen wir uns überlegen, auf welche Weise eine so beschriebene Vergrößerung des chemischen Oberflächenpotentials hervorgerufen werden kann. Da bietet sich zunächst die Möglichkeit der direkten Anregung durch Strahlung. Ein Lichtquant der Energie $h\nu$ mag in der Oberfläche absorbiert werden, indem ein Elektron von einem der unteren Oberflächenterme in einen entsprechenden oberen übergeht. Die Energiedifferenz $E_2 - E_1$ muß dabei natürlich gleich $h\nu$ sein. Damit wäre scheinbar eine Erhöhung der Oberflächenenergie zustande gekommen. Allerdings hätte diese Energieanreicherung keinen Bestand, da sie sich unmittelbar in einer Reemission eines Lichtquantes der gleichen Energie entladen müßte; denn wo eine unmittelbare Absorption vorhanden ist, gibt es auch eine unmittelbare Emission und diese würde zu einer Resonanzfluoreszenz führen, die sich in unserem Falle in einer Oberflächenreflexion selektiven Charakters bemerkbar macht.

Eine solche Reemission des eingestrahlten Lichtquantes könnte nur dadurch verhindert werden, daß der das Elektron abgebende Term auf irgendeine Weise schnell wieder ein Elektron aufnehmen könnte. Dann würde allerdings eine Reemission ausbleiben, wieder wegen der Gültigkeit des Pauli-Prinzipes. Eine Reemission mit möglicherweise veränderter Wellenlänge könnte dann nur noch nach irgendwelchen anderen Oberflächentermen am oberen Rande des Valenzbandes in Frage kommen, sofern diese Terme nicht mit Elektronen besetzt sind. Nur dann, wenn der Übergang zu allen anderen von Elektronen freien Termen exakt verboten ist, könnten wir auf diese Weise eine Erhöhung des chemischen Oberflächenpotentials realisieren. Tatsächlich aber wird im allgemeinen eine Blockierung der Reemission durch Nachlieferung eines Elektrons in einem Zeitintervall von 10^{-8} sec nach dem Absorptionsakt sehr unwahrscheinlich sein; auch ist es kaum denkbar, daß Auswahlregeln existieren, die den Übergang eines Elektrons nur zwischen zwei Termen der Oberfläche gestatten. Man kann daher mit ziemlicher Bestimmtheit die Möglichkeit der Aktivitätserhöhung durch direkte Absorption an der Oberfläche unter ausschließlicher Mitwirkung der Oberflächenterme verneinen.

Es besteht daher nur die Aussicht, diejenige Energie, die im Innern des Festkörpers absorbiert ist, durch Wanderung an die Oberfläche treten zu lassen, um durch sie die beschriebene Erhöhung des chemischen Potentials vorzunehmen. Wir haben in einer früheren Arbeit[11])

11) F. Möglich und R. Rompe, Physik. Zeitschrift **41**, 236, 1940; Zeitschr. f. Phys. **115**, 707, 1940.

zeigen können, wann bei der Volumenabsorption des Lichtes eine Reemission ausbleiben kann. Eine solche Volumenabsorption hat dann zur Folge, daß sich eine erhebliche Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband ausbildet. Die Elektronen sind dort, abgesehen von Stößen mit dem Gitter, frei beweglich. Sie wandern daher auch bis an die Oberfläche und können dort unter Abgabe eines Teiles ihrer Energie an das Gitter (durch einfache Gitterstöße) in Oberflächenterme übergehen, die direkt unter dem Leitfähigkeitsband gelegen sind. Die Elektronen werden in diesen Termen angelagert.

Durch die Einstrahlung des Lichtes werden die Elektronen, die in das Leitfähigkeitsband gebracht werden, dem Valenzband entzogen, und es entstehen freie Stellen im Valenzband. Da die Energie des Valenzbandes kleiner ist als die Energie der besetzten Oberflächenelektronenterme, die ja direkt oberhalb des Valenzbandes liegen, so können die Elektronen aus diesen Termen ebenfalls unter Abgabe ihrer Energie an das Gitter das Leitfähigkeitsband wieder auffüllen, so daß jetzt freie Terme unmittelbar oberhalb des Valenzbandes liegen. Damit ist der Zustand exakt hergestellt, den wir soeben als den Zustand erhöhten chemischen Oberflächenpotentials beschrieben haben.

Wenn nun auf irgendeine Weise die Energie der Oberfläche abgeschöpft wird, so bedeutet dies, daß die Elektronen, die unmittelbar unter dem Leitfähigkeitsband liegen, wieder in die Terme oberhalb des Valenzbandes übergehen. Dann ist, wenn die Energienachlieferung aus dem Innern aufgehört hat (nach Abschaltung der Einstrahlung zum Beispiel), der alte Zustand mangelnder chemischer Oberflächenaktivität wieder erreicht. Aus diesem Grunde haben wir eingangs auf die Bedeutung der Kenntnis der gespeicherten Lichtsumme des Leuchtstoffes für die experimentelle Untersuchung hingewiesen. Geht aber die Einstrahlung während des Prozesses der Energieabschöpfung weiter, so haben wir in dem festen Körper einen elektronischen Kreisprozeß vor uns, bei dem dauernd Strahlungsenergie in chemische Energie verwandelt wird. Da allerdings bei diesem Vorgang immer nebenbei ein Teil der Energie der Lichtquanten in Wärmeenergie des Gitters verwandelt wird, so kann man diesen Kreisprozeß nicht als vollständig reversibel ansprechen. Wie man sich leicht überlegt, kann dieser Prozeß ja auch nicht in entgegengesetzter Richtung ablaufen, ohne gegen den zweiten Hauptsatz zu verstoßen.

Damit ist die Aufgabe, die wir uns zunächst gestellt haben, vollständig gelöst. Eine andere Frage ist natürlich die, was mit der oberflächlich zur Verfügung gestellten Energie geschieht und auf welche Weise diese nun zu einer Erhöhung der Adsorption von Molekülen führen kann. Offenbar sind zur Adsorption nur geringe Anzahlen energiereicher Moleküle befähigt und die Erhöhung der Adsorptionsrate kommt dadurch zustande, daß an der Oberfläche des Festkörpers nunmehr auch den Molekülen mit ursprünglich geringerer Energie die Möglichkeit zu einer Energieaufnahme geboten wird, so daß sie den Adsorptionsakt ausführen können. Dabei wollen wir dahingestellt sein lassen, ob die Energie durch Stoß oder durch einen allgemeineren Prozeß der Energieresonanzübertragung aufgenommen wird. Was im Einzelfalle wirklich geschieht, dürfte ja sehr stark von der Individualität des Adsorptionspartners abhängen. Für uns handelte es sich nur darum, die Erhöhung der Oberflächenaktivität eines Luminiphors verständlich zu machen.

Obgleich damit die Beschreibung des fraglichen Problems vollständig durchgeführt ist, möchten wir doch, allerdings unter ausdrücklicher Betonung erheblicher Vorbehalte, ein etwas allgemeineres Schema der Oberflächenaktivierung skizzieren, das auch dann funktioniert, wenn von einer Lichteinstrahlung abgesehen wird. Ein solches Schema könnte also denjenigen Fall realisieren, daß Reaktionen an einer festen Oberfläche ablaufen und die Aktivierungsenergie zu dieser Reaktion aus dem Innern des festen Körpers kommt, wo sie nach und nach abgebaut wird, bis die gesamte, innerhalb des Festkörpers zur Verfügung stehende chemische Energie erschöpft ist.

Dabei machen wir über die Wirksamkeit der Oberfläche des festen Körpers die gleiche Voraussetzung wie vorher, daß nämlich die chemische Oberflächenenergie durch eine Umbesetzung der Oberflächenterme des elektronischen Spektrums geliefert wird, wo wiederum der Grundzustand der ist, bei dem die besetzten Oberflächenterme in der Nähe oberhalb des Valenzbandes liegen und die unbesetzten Terme sich etwas unterhalb des Leitfähigkeitsbandes befinden.

An dieser Stelle wollen wir gleich darauf hinweisen, daß diese Auffassung von der chemischen Aktivierung der Oberfläche eine sehr weitgehende Gültigkeit beansprucht und sicher in der Natur viel häufiger realisiert ist, als etwa der spezielle Prozeß der elektronischen Energiewanderung. Für Energiewanderungsvorgänge haben die Verfasser mit Timofeeff-Ressovsky zusammen im wesentlichen vier verschiedene Typen angegeben, die teilweise natürlich auch kombiniert auftreten können und werden. Hingegen glauben wir für die Oberflächenaktivierung, solange sie nicht durch Anwesenheit einer materiellen Fremdkomponente hervor-

gerufen ist oder im Austausch materieller Gebilde an der Oberfläche besteht, keinen anderen Mechanismus angeben zu können.

Im Innern des Kristalls muß, wie man aus der umfangreichen theoretischen und experimentellen Erfahrung etwa an Halbleitern und Kristallphosphoren weiß, eine andere Gruppe von Termen innerhalb der verbotenen Zonen angenommen werden; diese sind nach den allgemeinen Erfahrungen und auf die Untersuchungen von Wilson[12]) gestützt, so beschaffen, daß sie gerade hinsichtlich ihrer Besetzung durch Elektronen den inversen Charakter besitzen wie die Oberflächenterme; nämlich diejenigen, die in der Nähe des oberen Bandes sind, sind besetzt und die, die in der Nähe des unteren Bandes sind, sind frei. Diese Art von Termen hat

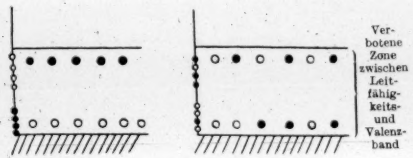

Fig. 2. Fall a: Die Oberfläche befindet sich nicht im Zustand der Aktivität. Der eingefrorene Zustand im Innern zeigt ein Maximum an Aktivitätspotential. Fall b: Unter Berücksichtigung der Elektronenleitung im Leitfähigkeitsband und des Lochtransportes im Valenzband hat sich zwischen Aktivitätspotential an der Oberfläche und dem Aktivitätspotential im Innern ein Gleichgewicht eingestellt.

die Eigenschaft, daß sie bei fehlendem Fremdstoffgehalt des Kristalls verschwinden und daher insbesondere in einem sehr reinen Kristall bei tiefen Temperaturen nicht vorhanden sind. Diese Terme stehen nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem idealen Kristall, sondern stellen sozusagen eingefrorene Zustände einer höheren potentiellen Energie dar, wie insbesondere von W. Meyer und F. Möglich[13]) ausdrücklich betont wurde (Fig. 2).

Wir müssen nun daran denken, daß diese beiden Termgruppen gleichzeitig, wenn auch nicht räumlich an derselben Stelle, in einem Kristall vorhanden sein können. Außerdem dürften die Differenzen zwischen diesen Termen und den benachbarten Bändern, wie sie in der Figur schematisch gezeichnet werden, etwa miteinander übereinstimmen. Es ist also nach allgemeinen Erfahrungen anzunehmen, daß irgendein Austausch des Kennzeichens zwischen diesen beiden Termgruppen vorkommen wird. Man könnte zunächst an einen solchen Austausch durch Vermittlung des elektromagnetischen Feldes denken. Allein dieses dürfte wohl mit Rücksicht auf gewisse Auswahlregeln nicht stattfinden. Es bleibt aber noch eine andere Möglichkeit bestehen. Denn bekanntlich kann ein besetzter Term in der Nähe des unteren Randes des oberen Bandes durch Vermittlung der Wechselwirkung mit dem Gitter, durch einen Stoß mit Schallquanten, sein Elektron an das obere Band, das Leitfähigkeitsband, abgeben[14]). Dasselbe ist aber auch für den unteren Term gültig, der aus dem vollbesetzten Band ein Elektron aufnehmen kann, da er ja unbesetzt ist, ebenfalls unter Zuhilfenahme der Wechselwirkung mit dem Gitter. Dieser Mechanismus ist es ja gerade, der die Leitfähigkeitseigenschaften der Halbleiter bestimmen soll. Diese Elektronen, die nunmehr im Leitfähigkeitsband auftreten, sowie die Löcher im Valenzband sind nun nicht mehr lokalisiert, können also genau wie im vorigen Falle mit den Termen der Oberfläche in Wechselwirkung treten, und so ist ausgesprochen zu erwarten, daß in einem realen Kristall mit Oberflächentermen und Störtermen im Innern eine gewisse Umgruppierung der Eigenschaften im Innern und an der Oberfläche vonstatten gehen wird, so daß sich also auch an der Oberfläche Terme mit Elektronen besetzt in der Nähe des oberen Bandes und solche, die frei sind, in der Nähe des unteren Bandes finden werden und umgekehrt im Innern des Kristalls. Wie das Gleichgewichtsverhältnis sein wird, d. h. welcher Prozentsatz der Oberflächenterme umbesetzt sein wird, können wir nicht ohne weiteres angeben. Wir glauben aber sicher, daß in üblicher Weise diese Umbesetzungsquote mit der Temperatur von kleinen Werten beginnend zunehmen wird und bei hohen Temperaturen etwa 50 Proz. betragen wird. Durch die Umbesetzung der Oberflächenterme gelangen demnach Zustände, die einen gegenüber dem Idealkristall erhöhten Energievorrat besitzen, an die Oberfläche.

Dieser Mechanismus leistet in der Tat das, was man von der Hedvallschen Störstellenwanderung verlangen kann. Denn wenn man bei konstanter Temperatur eine Reaktion an der Oberfläche des Festkörpers ablaufen läßt, welche potentielle Energie der Oberfläche entzieht, indem sie eine Umbesetzung von Oberflächentermen vornimmt, so findet damit eine Störung des Gleichgewichtsverhältnisses an der Oberfläche und im Innern statt, und es ist eine Nachlieferung von

12) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, **136**, 487, 1932; **140**, 505, 1933.

13) W. Meyer und F. Möglich, Zeitschr. f. Elektrochemie **45**, 68, 1939.

14) F. Möglich, Zeitschr. f. Phys. **109**, 503, 1938.

Elektronen und Löchern aus dem Innern zu erwarten. Es könnte noch der Einwand gemacht werden, daß doch eine Rückbildung an der Oberfläche spontan verlaufen könnte. Diese ist aber offenbar wiederum durch Auswahlregeln nicht gestattet, die es auch im Innern des Kristalls verhindern, daß ein Herunterfallen des Elektrons aus dem oberen Term in den unteren Term nicht möglich ist. Wir wissen auch, welcher Art diese Auswahlregeln sind. Es hängt offenbar damit zusammen, daß die Eigenfunktionen der Elektronen im oberen Term und im unteren Term nicht genügend überlappen. An der Oberfläche dürften hingegen die Reaktionspartner in einem sozusagen quasiadsorbierten Zustand zur Reaktion gelangen, wobei durch die Beteiligung genügend vieler Partner und deren gegenseitigen Wechselwirkung immer für eine entsprechende Beseitigung aller Auswahlverbote gesorgt wird.

Zusammenfassend möchten wir noch einmal aufs schärfste betonen, daß es genauer Untersuchungen bedarf, um festzustellen, ob der zuletzt beschriebene Mechanismus in der Natur wirklich realisiert ist. Für uns besitzt dieser Mechanismus zunächst nur den Charakter einer Denkmöglichkeit, die wir für geeignet halten, die Diskussion über die hier erörterten Probleme zu beleben. Wir glauben, daß man heute die angeschnittenen Fragen nicht mehr mit allgemeinen Bemerkungen schwer greifbaren Charakters wird lösen können, und gehen daher unsererseits dazu über, einige logisch vertretbare Deutungen der Vorgänge den Fachgenossen mitzuteilen, damit sie als Hilfshypothesen benutzt werden können.

Darüber hinaus halten wir unsere Deutung der Oberflächenaktivierung für wesentlich fundierter, da diese sich unmittelbar auf bekannte, formal unangreifbare Ergebnisse stützt. Auch die Deutung der photoelektrischen Aktivierung, insbesondere der Energiewanderungsprozeß vom Innern an die Oberfläche beansprucht, besonders im Hinblick auf die Erfolge bei der Deutung der Kristallphosphor-Leuchteigenschaften. einen höheren Grad von Fundiertheit

Berlin, den 11. Dezember 1942.

(Eingegangen 18. Dezember 1942)

Ein Apparat zur Messung des Reflexionsvermögens

Von Eugen Kappler

Die saubere Messung des Reflexionsvermögens einer Glasplatte als Funktion des Einfallswinkels mit dem Spektrometer ist aus Intensitätsgründen mit einfachen Hilfsmitteln nicht möglich. Es wird im folgenden eine Anordnung beschrieben, mit der wir seit einigen Jahren im Münchener Physikalischen Institut der Universität im Rahmen des Praktikums für Fortgeschrittene das Reflexionsvermögen durchsichtiger Körper zur Bestätigung der Fresnelschen Formeln bestimmen lassen. Die Anordnung ist lichtstark genug, um die reflektierte Intensität durch subjektive Photometrierung mit Hilfe eines Lummer-Brodhun-Würfels messen zu können. In einer zweiten Ausführung, die genauere Messungen ergibt, geschieht die Photometrierung objektiv mit einem Photoelement.

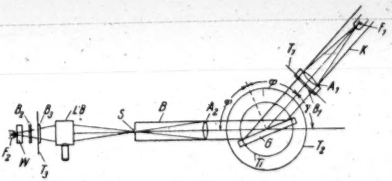

Fig. 1

Die Anordnung besteht aus einem alten Spektrometer, das für diesen Zweck folgendermaßen umgebaut wurde[1]). Das auf dem beweglichen Arm des Spektrometers befindliche Fernrohr wurde ersetzt durch das Rohr K (s. Fig. 1), das einen Achromaten A_1 ($f = 20$ cm) enthält, in dessen Brennebene sich die kurze und dünne Spirale F_1 einer 8-Volt-Lampe befindet (Osram 8011; 8 V; 3,8 A). Auf das Rohr kann zur Herstellung von linear polarisiertem Licht ein Bernotar B_1 mit Teilkreis T_1 gesteckt werden. Die Stellung von K kann am Teilkreis T_2 des Spektrometers abgelesen werden. Bei einer bestimmten Stellung von K (Einfallswinkel φ) wird die mit den üblichen Methoden justierte Glasplatte G durch Drehung des unabhängig vom Teilkreis drehbaren Tischchens Ti so gestellt, daß die Lichtquelle F_1 durch die Kollimatorlinse A_2 auf den Spalt S des Kollimatorrohres B abgebildet wird. Der Spalt S ist so weit zu stellen, daß das gesamte Licht durch ihn hindurchgehen kann. Zur genauen Feststellung

1) Das Spektrometer wurde von Herrn cand. phys. P. Courvoisier umgebaut.

der Lage des Bildes von F_1 auf dem Spalt befindet sich auf diesem ein Fadenkreuz. Das aus dem Spalt austretende Licht fällt auf den Lummer-Brodhun-Würfel LB. Die Vergleichslichtquelle F_2 ist ebenfalls eine 8-Volt-Lampe, die an derselben Spannungsquelle hängt wie die erste. Intensitätsschwankungen, soweit sie von Spannungsschwankungen der Batterie herrühren, werden auf diese Weise eliminiert. Zur meßbaren Intensitätsschwächung dienen 2 Bernotare B_2 und B_3, wovon der eine mit einem Teilkreis T_3 drehbar ist. Zwischen den Bernotaren und der Lampe F_2 befindet sich das Wasserfilter W. Die Intensitätsschwächung kann natürlich auch einfacher mit Hilfe des Lambertschen Entfernungsgesetzes vorgenommen werden, was aber insofern unbequemer ist, als sehr große Intensitätsänderungen zu messen sind und somit der Abstand in weiten Grenzen geändert werden muß.

Der Einfallswinkel wird folgendermaßen ermittelt. Zuerst wird die Sehlinie von K in die Richtung von B gebracht (Abbildung von F_1 auf S ohne Reflexion an der Glasplatte), und die Stellung von K am Teilkreis T_2 abgelesen (Nullstellung). In dieser Stellung erhalten wir auch die Intensität J_0 des auf die Platte einfallenden Lichtes. Sodann läßt man in der oben geschilderten Weise das Licht an der Glasplatte reflektieren. Bezeichnen wir die Differenz dieser Stellung von K gegen die Nullstellung mit γ, so ergibt sich φ aus:

$$2\varphi = 180 - \gamma$$

Zur Prüfung der Fresnelschen Formeln benötigt man noch den Brechungsindex der Glasplatte. Um nur die Reflexion an einer Grenzfläche zu erhalten, wurde von uns ein Schwarzglas von 10 mm Dicke verwendet. Der Absorptionsindex ist noch hinreichend klein, so daß man noch mit den Gesetzmäßigkeiten für durchsichtige Medien rechnen kann. Zur Bestimmung des Brechungsindex wurde aus der Platte ein Stückchen herausgesägt, an dem mit dem Abbeschen Refraktometer der Brechungsindex gemessen werden kann.

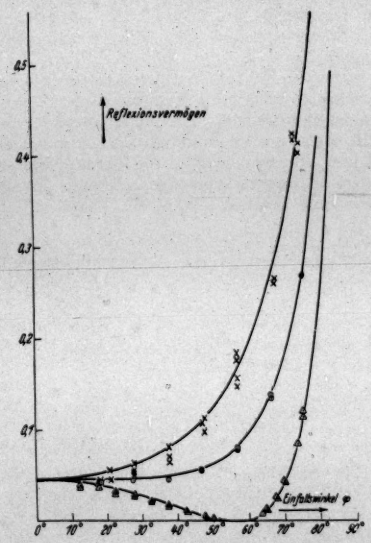

Fig. 2

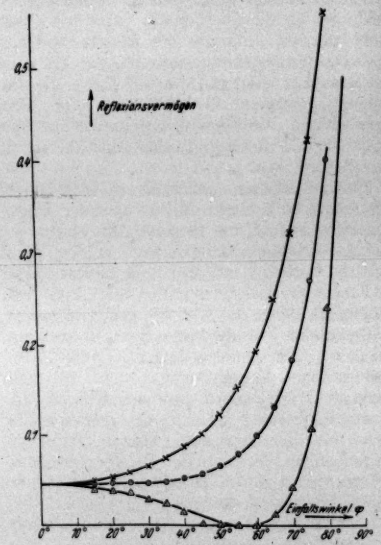

Fig. 3

In Fig 2 sind die Meßergebnisse zusammengestellt[2]). Die theoretischen Kurven sind die ausgezogenen Linien. Als mittlerer Brechungsindex wurde derjenige für $\lambda = 5330$ Å eingesetzt (Schwerpunkt des unten erwähnten Grünfilters); er ist 1,5438. Die eingezeichneten Meßpunkte sind ebenso wie diejenigen in Fig. 3 keine Mittelwerte, sondern Einzelmessungen.

Die Verwendung von Bernotaren bringt insofern eine Schwierigkeit mit sich, als diese im

2) Diese Messungen hat Herr cand. phys. J. Brandmüller ausgeführt.

langwelligen Rot nicht polarisieren. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit muß man die Messung mit einem geeigneten Grünfilter durchführen, das vor das Fernrohr des Lummer-Brodhun-Würfels gesetzt wird. Das von uns verwendete Filter ist noch ein wenig rotdurchlässig, was die Photometrierung insofern etwas erschwert, als dadurch im allgemeinen die im Photometer auf gleiche Helligkeit einzustellenden Felder etwas verschieden gefärbt sind. Die Meßgenauigkeit ist aber, wie Fig. 2 zeigt, für einen Übungsversuch eine befriedigende.

Wesentlich genauere Messungen erhält man mit der Photozelle. Die in Fig. 3 mitgeteilten Messungen wurden erhalten, indem der Lummer-Brodhun-Würfel durch ein um 180° drehbares Doppelphotoelement nach Lange ersetzt wurde. Vor den Zellen Z_1 und Z_2 sitzt ein Grünfilter GF (Fig. 4). Die Photoströme wurden mit einem

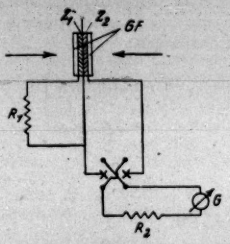

Fig. 4

Galvanometer gemessen. Die elektrische Schaltung ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die verschiedene Empfindlichkeit der Zellen Z_1 und Z_2 wird durch Parallelschaltung eines geeigneten Widerstandes R_1 zu der empfindlicheren Zelle gleichgemacht. Der Widerstand R_2 dient zur Herstellung des aperiodischen Grenzzustandes des Galvanometers G.

Das von den beiden Bernotaren B_2 und B_3 und von dem Grünfilter noch durchgelassene unpolarisierte Licht bringt eine Korrektion an den am Teilkreis T_3 abgelesenen Stellungen α mit sich. Wir zerlegen das von den parallel gestellten Bernotaren ($\alpha = 0$) durchgelassene teilweise polarisierte Licht in den kurzwelligen polarisierten Anteil i_0 und den langwelligen unpolarisierten Anteil i_0'. Dieser stellt einen gewissen konstanten Bruchteil von i_0 dar, d. h. $i_0' = c\, i_0$, wobei $c < 1$ ist. Sind nun die beiden Bernotare um den Winkel α gegeneinander verdreht, so ist die durchgelassene Intensität:

$$i = i_0 \cos^2\alpha + i_0' = i_0 (\cos^2\alpha + c)$$

i_0' ist die in der Minimumstellung ($\alpha = 90°$) durchgelassene Intensität. Bei größeren Intensitäten, d. h. wenn α merklich von 90° verschieden ist, kann c gegen $\cos^2\alpha$ vernachlässigt werden und $i = i_0 \cos^2\alpha$ gesetzt werden. Bezeichnen wir den Ausschlag des Galvanometers in der Minimumstellung mit s_{min} und den bei kleinerem α erhaltenen Ausschlag mit s, wenn die Zelle nur mit der Vergleichslichtquelle beleuchtet ist, so kann c berechnet werden aus:

$$c = \frac{i_0'}{i_0} = \frac{s_{min} \cos^2\alpha}{s}.$$

In der folgenden Tabelle sind die aus 2 verschiedenen Stellungen α ermittelten c-Werte zusammengestellt.

Tabelle

s_{min}	α	$\cos^2\alpha$	s	c
0,35	35°	0,6711	177	0,00133
	55°	0,3290	87	0,00132

Die Korrektion, die naturgemäß um so mehr ins Gewicht fällt, je kleiner die Intensitäten sind, macht bei den kleinen Einfallswinkeln 4—5 Proz. aus.

Eine weitere Korrektion, die allerdings, wie sich zeigen wird, bei unserer Anordnung vernachlässigbar klein ist, soll noch diskutiert werden. Bei Messungen mit linear polarisiertem Licht mit Hilfe des Bernotars B_1 muß man wieder beachten, daß das einfallende Licht nur teilweise polarisiert ist. Bezeichnen wir wieder den linear polarisierten Anteil mit J_0, den unpolarisierten Anteil mit J_0', den wir wieder gleich $b \cdot J_0$ setzen, wo $b < 1$ ist, so ist die einfallende Intensität $J_0(1 + b)$; die reflektierte Intensität ist $\varrho' J_0 + \varrho_n J_0' = (\varrho' + \varrho_n b) J_0$, wo ϱ' je nachdem = dem Reflexionsvermögen $\varrho_{//}$ für parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht bzw. $= \varrho_\perp$ für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht sein kann. ϱ_n ist das Reflexionsvermögen für natürliches Licht. Das gemessene Reflexionsvermögen ϱ wird dann

$$\varrho = \frac{\varrho' + \varrho_n b}{1 + b}, \text{ woraus } \varrho' = \varrho + b(\varrho - \varrho_n) \text{ folgt.}$$

Die Korrektion $b(\varrho - \varrho_n)$ is ativ für parallel zur Einfallsebene, positiv für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht. b wird ermittelt, indem man parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht beim Polarisationswinkel reflektieren läßt, dann ist $\varrho' = \varrho_{//} = 0$ und es folgt:

$$b = \frac{\varrho}{\varrho_n - \varrho} = \frac{\frac{s_{min}}{s}}{\varrho_n - \frac{s_{min}}{s}},$$

wo s_{min} den Ausschlag des Galvanometers bei Reflexion unter dem Polarisationswinkel und s denjenigen für $J_0 + J_0'$ ohne Reflexion bedeuten.

Bei unserer Anordnung war $s_{min} = 0{,}1$ Skt., $s = 295$ Skt., d. h. $b = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$. Die Korrektion $b(\varrho - \varrho_n)$, die bei großen Einfallswinkeln am größten ist, beträgt bei $\alpha = 80°$ für parallel zur Einfallsebene schwingendes Licht — 0,0006 und liegt innerhalb der Meßgenauigkeit.

Bei der Verwendung von Nicolschen Prismen fallen diese Korrektionen naturgemäß weg. Indessen haben die Bernotare den Vorteil, wesentlich billiger zu sein. Man wird wohl selten Nicols mit einer so großen Lichtstärke, wie man sie bei Bernotaren zur Verfügung hat, für einen derartigen Zweck zur Verfügung stellen können, ganz abgesehen davon, daß die bei Verwendung von Bernotaren notwendigen Korrektionen ganz lehrreich sind.

Die Intensitätsmessungen können natürlich auch einfacher mit einer einfachen Photozelle ausgeführt werden, wobei man freilich mit größeren Intensitätsschwankungen als bei der von uns verwendeten Nullmethode zu rechnen hat.

Zur Illustration der Genauigkeit der Messungen sei noch folgendes erwähnt. Die ersten Messungen mit der Photozelle lieferten bei kleinen Einfallswinkeln Werte für das Reflexionsvermögen, die durchwegs um etwa 12 Proz. unter den theoretischen Werten lagen. Nach sorgfältiger Reinigung der Platte mit Sidol betrug die Abweichung nur noch etwa 8 Proz. Es war damit zu vermuten, daß auf der Platte eine Fremdschicht sich befand, die für die Reflexionsverminderung verantwortlich war — eine Erscheinung, die heute durch künstlich aufgebrachte Schichten zur Vergütung der optischen Gläser technisch verwendet wird. Daraufhin wurde die Platte neu poliert, womit dann die in Fig. 3 wiedergegebenen Messungen erhalten wurden. Noch wesentlich größere Reflexionsverminderung zeigte ein altes Prisma mit dem größeren Brechungsindex von 1,63. Die eben erwähnte Fremdschicht ist wohl auch der Grund, warum die früher an der noch nicht polierten Platte ausgeführten Messungen der Fig. 2 bei kleinen Einfallswinkeln im Durchschnitt zu tief liegen.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 22. 10. 1942)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

P. Kotowski und H. Wisbar, Drahtloser Überseeverkehr. 240 Seiten, 95 Abbildungen. Leipzig 1941. S. Hirzel. Geh. RM. 13,—, geb. RM. 14,50.

Der Titel des Buches „Drahtloser Überseeverkehr" könnte vielleicht zu der Annahme verleiten, daß es sich hierin um die Darstellung eines Sondergebietes der Hochfrequenztechnik handelt, mit dem nur ein kleiner Teil der Hochfrequenztechniker Befassung hat. Würde dies zutreffen, so wäre in der Tat der Kreis, an den sich das Buch wendet, relativ klein. Die Eigenart des drahtlosen Überseeverkehrs bringt es jedoch mit sich, daß die beim drahtlosen Überseeverkehr angewandte Technik auf alle Gebiete der Hochfrequenztechnik übergreift. Dies wird bereits bei Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses ersichtlich, das nachfolgend auszugsweise wiedergegeben ist.

A. Größe und Bedeutung des drahtlosen Überseeverkehrs.
  I. Größe und politischer Wert der Anlagen.
  II. Einnahmen und Gebühren.

B. Vergleichsgrößen des Kabelverkehrs.
  I. Geschichte des Kabelverkehrs.
  II. Technische Daten eines modernen Telegraphiekabels.
  III. Vergleich mit Daten des Überseefunkverkehrs.

C. Übertragungscharakteristiken des Überseefunks.
  I. Die technischen Anforderungen an eine Telegraphiebetriebszentrale.
  II. Die technischen Anforderungen an eine Telephoniebetriebszentrale.
  III. Die technischen Aufgaben der Sendestelle.
  IV. Die technischen Aufgaben der Empfangsstelle.

D. Langwellenverbindungen.
  I. Geschichtliche Entwicklung.
  II. Entwicklung der Wellenskala.
  III. Langwellenantennen.
  IV. Langwellentelephonie.

E. Kurzwellenverbindungen.
  I. Geschichtliche Entwicklung.
  II. Die Ionosphäre.
  III. Besondere Hilfsmittel des Kurzwellenverkehrs.

F. Der Einseitenbandbetrieb.
  I. Vorteile des Einseitenbandbetriebes.
  II. Die Trägerbehandlung.
  III. Die Filtertechnik.
  IV. Empfängeroszillatoren beim Einseitenbandbetrieb.

G. Der Mehrfachempfang.
   I. Arten des Mehrfachempfanges.
   II. Einwirkung des Mehrfachbetriebes auf die Übertragungsfehler.
   III. Die Schwundregelung beim Mehrfachbetrieb.
   IV. Die Zusammenfassung der Ausgangsspannungen.

H. Empfangsanlagen mit schwenkbarer Antennencharakteristik.
   I. Die ideale räumliche Antennencharakteristik.
   II. Ruckweise geschwenkte Antennencharakteristiken.
   III. Stetig schwenkbare Antennencharakteristiken.

J. Beschreibung von Anlagen des Überseefunks.
   I. Betriebszentralen.
   II. Sendestelle Nauen.
   III. Empfangsstelle Beelitz.

Das Buch gibt somit neben der Beschreibung des drahtlosen Überseeverkehrs gleichzeitig einen ausgezeichneten Überblick, fast möchte ich sagen: einen Querschnitt über die gesamte Hochfrequenztechnik. Jeder Hochfrequenztechniker, also auch der, der nicht speziell mit dem Überseeverkehr zu tun hat, wird daher das Buch mit großem Nutzen durcharbeiten und aus ihm auch für sein jeweiliges besonderes Arbeitsgebiet wertvolle Anregungen schöpfen können. Da das Buch zudem bei aller Exaktheit der Darstellung sehr flüssig und verständlich geschrieben ist, kann ihm nur die weiteste Verbreitung gewünscht werden, die es verdient. Die drucktechnische Ausgestaltung des Buches ist trotz der Erschwernisse des Krieges noch recht gut.

Vilbig

Wilhelm Becker, Sterne und Sternsysteme. Dresden 1942. Theodor Steinkopff. XII und 392 Seiten. Mit 94 Abbildungen. Geb. RM. 30,—, brosch. 28.—.

Infolge der ständig wachsenden Anwendung der Theorie der Strahlung und der Atome für die Deutung des von den Sternen ausgestrahlten Lichtes und durch die Heranziehung kernphysikalischer Prozesse zur Erklärung der Energieerzeugung in den Sternen sind die wechselseitigen Beziehungen zwischen Astronomie und Physik in letzter Zeit wieder besonders rege geworden. Für den an astronomischen Fragen interessierten Physiker und Naturwissenschaftler bringt das vorliegende Buch von Becker eine sehr umfassende kritische Darstellung der Forschungsergebnisse aus dem weiten Gebiet der Fixsternastronomie. Der Stoff ist in zwei Hauptabteilungen gegliedert, die sich mit dem Milchstraßensystem und den außergalaktischen Nebeln beschäftigen. Der erste umfangreichere Teil behandelt zunächst gemeinsame Eigenschaften aller Fixsterne, dann die veränderlichen und neuen Sterne, Doppelsterne und Sternhaufen und schließt eine Diskussion des bis heute vorliegenden Materials über die interstellare Materie an, mag sie nun in leuchtenden Nebeln oder Dunkelwolken oder als allgemein verteilter gas- oder staubförmiger Stoff vorliegen. Die interstellare Materie, deren Erforschung erst in den Anfängen steckt, ist ein besonders wichtiges Problem der heutigen Astronomie. Der Verfasser hat daher auch in den nun folgenden Abschnitten über die Entfernung der Fixsterne und den Aufbau des Milchstraßensystems besonders herausgearbeitet, wie unsicher alle Ergebnisse über Größe und Form des Milchstraßensystems bleiben müssen, solange es nicht gelingt, den Betrag der interstellaren Absorption, von dem die Bestimmung aller größeren Entfernungen beeinflußt wird, durch Einzeluntersuchungen festzulegen. Daneben wird aber in diesen Abschnitten auch alles das, was trotz dieser Schwierigkeiten über Aufbau und Dynamik unseres Sternsystems als gesichert gelten kann, in übersichtlicher und klarer Weise zusammengestellt.

Auf dem Gebiet der außergalaktischen Systeme, denen der zweite Hauptteil gewidmet ist, haben erst die beiden letzten Jahrzehnte die entscheidenden Voraussetzungen zur Erforschung ihres Aufbaus im einzelnen und ihres Zusammentretens zu Systemen höherer Ordnung geliefert. Auch hier ist daher eine übersichtliche, kritische Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse, wie sie das vorliegende Buch bringt, von besonderem Wert.

Der Verfasser hat sich im ganzen Werk bemüht, bei jedem Problem den Grad der Genauigkeit der erzielten Ergebnisse hervortreten zu lassen. Der Text wird durch viele Diagramme und ein umfangreiches Tabellenmaterial ergänzt, auch viele Literaturhinweise sind aufgenommen. Rein äußerlich scheint dem Referenten die Verwendung römischer Ziffern zur Numerierung der über 100 Tabellen etwas störend und unübersichtlich. W. Ramm

---

E. Bollé, Einführung in die innere Ballistik. Bearbeitet von G. Seitz. 139 S. Mit 48 Abbildungen. Braunschweig 1942, Friedrich Vieweg & Sohn. Geh. RM. 8,50, geb. RM. 10,—.

Das Büchlein ist eine Zusammenfassung der Vorträge und Vorlesungen, die E. Bollé in den letzten Jahren vor seinem Tode an der Technischen Hochschule in Berlin gehalten hat. Die Ergänzung und Zusammenfassung der vorhandenen Manuskripte ist von seinem Mitarbeiter Dr. Seitz erfolgt. Zunächst werden die Aufgaben der inneren Ballistik kurz umrissen und ein geschichtlicher Überblick gegeben. Es folgt ein Abschnitt über die Meßmethoden der inneren Ballistik, in dem die Gasdruckmessung mit Stauchzylindern und mit Federn verbundenen Stempeln oder Membranen sowie mit dem piezoelektrischen und Rücklauf-Verfahren sowie die Geschoßgeschwindigkeitsmessung behandelt werden. In dem Abschnitt über die Berechnung der innerballistischen Werte aus Rücklaufmessungen werden die Leistungsfähigkeit der empirischen Formeln nach Heidenreich und Leduc aufgezeigt. Einen besonderen Raum nimmt die Darstellung der Verbrennungsgesetze des Pulvers nach Vieille-Gossot-Liouville und Charbonnier ein, sowie die sich daran anschließende Lösung der Aufgabe, aus gegebenen Bedingungen des Treibmittels, des Geschosses und der Waffe den Gasdruckverlauf und den Verlauf der Geschoßgeschwindigkeit im Rohr zu berechnen. An Beispielen wird die Leistungsfähigkeit der von den einzelnen Forschern gefundenen Lösungen gezeigt. Von den Nebenproblemen der inneren Ballistik handelt der VI. Abschnitt. Das Grundlegende über die Reibung des Geschosses im Rohr und die Beanspruchung des Rohres beim Schuß wird gebracht. Durch die Verbindung von Rücklaufmessungen mit

piezoelektrischen Gasdruckmessungen hat Bollé selbst einen wertvollen Beitrag zur Klärung der Reibungsverhältnisse geleistet. Das letzte Kapitel ist der Behandlung der Explosions- und Detonationsvorgänge gewidmet. Es werden die Beziehungen zwischen Druck, Dichte, Temperatur, Wellen- und Strömungsgeschwindigkeit abgeleitet und ihre Anwendung sowohl auf die Luftstoßwelle als auch auf die Detonationswelle kurz geschildert.

In allen Abschnitten des Buches werden die Methoden, seien es experimentelle oder theoretische, kritisch beleuchtet und ihre Möglichkeiten und Grenzen aufgedeckt. Der Leser wird so nicht nur mit der inneren Ballistik vertraut gemacht, sondern zugleich auch an die neuesten Probleme herangeführt. Der Studierende sowohl als auch der beruflich tätige Ballistiker wird das Buch gern zur Hand nehmen. W. Schneider

Friedrich Klinger, Einführung in die n-dimensionale algebraische Geometrie. Mit besonderer Berücksichtigung der Physik. Gr.-8°. VII und 152 Seiten und 1 Tafel. Berlin 1942. Springer-Verlag. RM. 12,—.

Das vorliegende Buch stellt die Einleitung zu einem größeren Werke dar. Klinger macht den Versuch, die Vektorrechnung in der Weise zu erweitern, daß sich die Größen der Mechanik – Massenpunkt, Kraft, Arbeit – in sie einbauen lassen. Das soll dadurch geschehen, daß er im Raum für geeignete physikalische Größen je ein Koordinatensystem annimmt. Bezeichnet v_0 den Vektor zum Koordinatenanfang eines solchen Systems, so wird etwa ein Massenpunkt von Klinger dargestellt durch $M = mv_0 + \sum_{i=1}^{3} p_i e_i$, wobei p_i/m die geometrischen Koordinaten des Punktes sind. Das vorliegende Buch enthält die Vorbereitungen zum Aufbau einer allgemeinen Mechanik auf der angedeuteten Grundlage. Neben einer Übersicht über die Maßsysteme der Physik und Technik, die denjenigen Praktikern empfohlen sei, die häufig Umrechnungen auszuführen haben und sich für Systematik interessieren, gibt Klinger einen knappen Abriß der gewöhnlichen Vektorrechnung. Nach diesen Vorbereitungen erwartet man die Angabe der Rechenregeln, die zur Lösung der Aufgaben vor allem aus der Mechanik mit Hilfe der „Extensiven Größen" benötigt werden. Die Durchführung dieser Arbeit behält sich der Verfasser für den geplanten zweiten Teil des Werkes vor. Man darf dem mit Spannung entgegensehen, um so mehr, wo dadurch wesentliche Teile des vorliegenden Buches ihren Sinn erhalten.

K. H. Höcker

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Universität Freiburg i. Br. Dr. H. Forster, München, für Meteorologie, an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Erich Clar für Mathematik und Dr. Robert Haul für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Lehrbeauftragte an der Universität Berlin Dr. Wilhelm Orthmann zum o. Professor für Physik und mechanische Technologie an der Wirtschaftshochschule daselbst, der Dozent an der Universität Berlin Dr. Josef Meixner zum ao. Professor für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Aachen, der ao. Professor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Heinrich Helberger zum o. Professor für chemische Verfahrenstechnik an der gleichen Hochschule, der Dozent für allgemeine und anorganische Technologie an der Technischen Hochschule Graz Dr. Heribert Grubitsch zum ao. Professor für analytische Chemie an der Universität Posen, der o. Professor für anorganische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Gustav Hüttig zusätzlich zum Honorarprofessor an der Universität daselbst, der außerplanmäßige Professor für organische Chemie an der Universität Jena Dr. Eugen Müller zum o. Professor an der Universität Frankfurt a. M., der außerplanmäßige Professor an der Universität Göttingen Dr. Karl Gleu zum beamteten ao. Professor für anorganische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., der ao. Professor für anorganische Chemie (insbesondere Komplexchemie) an der Universität Leipzig Dr. Franz Hein in gleicher Eigenschaft an der Universität Jena, der frühere ao. Professor an der Herder-Hochschule in Riga Dr. Erik Svenson zum ao. Professor der Mathematik an der Universität Posen, der o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Arthur Scheunert zum Präsidenten der Reichsanstalt für Vitaminprüfung und Vitaminforschung, der ao. Professor für physikalische Chemie an der Universität Tübingen Dr. Gustav Kortüm zum o. Professor ebenda, der ao. Professor an der Universität Marburg Dr. Franz Rellich zum o. Professor für reine Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden, der außerplanmäßige Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Wolfgang Finkelnburg zum ao. Professor für Experimentalphysik und Direktor des Physikalischen Instituts an der Reichsuniversität Straßburg.

Neuer Lehrauftrag: An der Technischen Hochschule Karlsruhe der außerplanmäßige Professor der Technischen Hochschule Aachen Dr. Fritz Reinartz für organische Chemie, an der Technischen Hochschule Breslau Dr. F. Gernert für physikalische und mechanische Meßmethodik zur Prüfung der chemischen Faser, der emeritierte Professor an der Universität Rostock Staatsrat Dr. Paul Walden an der Universität Frankfurt a. M. für Geschichte der Chemie.

In den Ruhestand: Der o. Professor für Chemie an der Bergakademie Clausthal Dr. Lothar Birckenbach.

Gestorben: Der Dozent für Geophysik an der Universität Göttingen Dr. Rolf Bungers (Fliegertod vor dem Feind), der frühere o. Professor für Chemie bei der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Berlin Dr. Arthur Binz, der Physiker bei der Osram-Gesellschaft Dr. Karl Birus (im Osten gefallen).

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany